SÉRIE A, N· 4566
N· D'ORDRE
5413

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Gilles REVEL

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à la purification de l'aluminium par la méthode de la zone fondue

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Préparation de l'aluminium par électrolyse en milieu organique

Soutenues le 28 mai 1965 devant la Commission d'examen

MM. CHAUDRON — Président

BENARD
MICHEL
} Examinateurs

SÉRIE A, N· 4566
N· D'ORDRE
5413

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Gilles REVEL

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à la purification de l'aluminium par la méthode de la zone fondue

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Préparation de l'aluminium par électrolyse en milieu organique

Soutenues le 28 mai 1965 devant la Commission d'examen

MM. CHAUDRON — Président

BENARD
MICHEL — Examinateurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen ... M. ZAMANSKY

MM.	BRELOT	T Analyse supérieure
	PRENANT	T Anatomie et histologie comparée
	GRASSE	T Evolution des êtres organisés
	PREVOST	T Chimie Organique
	WYART	T Minéralo & Cristallo
	TEISSIER	T Zoologie
	MANGENOT	T Biologie végé. (Orsay)
	AUGER	T Physique quantique et relativité
	MONNIER	T Physiologie générale
	PIVETEAU	T Paléontologie
	ROCARD	T Physique ENS
	CARTAN	T Mathématiques ENS
	LAFFITTE N.	T Chimie générale
	COULOMB	T Physique du globe
Mlle	COUSIN	T Biologie animale SPCN
	CHRETIEN	T Chimie minérale
	BOCQUET	T Zoologie
	KASTLER	T Physique ENS
	EPHRUSSI	T Génétique
	RIVIERE	T Géologie SPCN & Sédiment (Orsay)
	GAUTHERET	T Biologie végétale PCB
	LUCAS R.	T Recherches Physiques
	TOMAS A.	T Biologie cellulaire
	ARNULF	T Optique appliquée
	MORAND	T Physique enseignement
	SOLEILLET	T Physique PCB
	PORTIER	T Mécanique exp. des fluides
	DRACH	T Zoologie
	QUENEY	T Météo & Dynamique atmos.
	GALLIEN	T Embryologie
	EICHORN	T Botanique
	DE CUGNAC	T Biologie végétale SPCN
Mlle	CAUCHOIS	T Chimie physique
	THELLIER	T Physique du globe
	L'HERITIER	T Biologie générale Orsay
	GRIVET	T Radioélectricité Orsay
	PONCIN	T Mécanique générale
	DU BREIL	T Arith & Théorie des nombres
	QUELET	T Chimie organique
	GAGNIARD	T Géophysique appliquée
	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire
	CUVILLIER	T Micropaléontologie
	JUNG	T Géologie
	TRILLAT	T Microscopie et diffraction électro.
	WIEMANN	T Chimie organ. & struc.
	JACQUINOT	T Spectroscopie et Physique céleste (Orsay)
	VASSY	T Physique de l'atmosphère
	DESTOUCHES	T Théorie physique
	AMIEL	T Chimie générale
	HOCART	T Minéralo. & Cristalo
	MATHIEU J. P.	T Physique optique
	COUTEAUX	T Cytologie
	MAY	T Zoologie
	CHOQUET	T Théorie des fonctions et topologie
	FELDMANN	T Biologie végétale marine
	GUINIER	T Physique des solides (Orsay)
	JOST	T Physiologie comparée
	FORTET	T Calcul des probabilités et Phys. Mathém.
	SCHWARTZ	T Calcul diff. & Intégral
	CHOUARD	T Physiologie végétale
	MALAVARD	T Aviation (Tech. Aéron.)
	NORMANT	T Synthèse organique
	BENARD	T Chimie minérale
	BUVAT	T Botanique ENS
	DUCUE	T Statistique mathématiques
	SOULAIRAC	T Psychophysiologie
	ULRICH	T Physiologie Vég. Appl.
	MARECHAL	T Optique théor. & appl
	KIRRMANN	T Théories chimiques
	CHADEFAUD	T Botanique
Mlle	LE BRETON	T Physiol. de la nutrition
	LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie
	DEVILLIERS	T Anatomie & Histo.compar.
	EHRESMANN	T Topologie algébrique
	FRANCON	T Physique SPCN
	GLANGEAUD	T Géographie phys. & géol.
	GODEMENT	T Mathématiques MGP
	PISOT	T Technique math. de la phys.
	ROCH	T Géologie
	SCHATZMANN	T Astrophysique
	TERMIER	T Géologie générale
	ZAMANSKY	T Mathématiques générales
	LENNUIER	T Physique MGP
	RIZET	T Génétique Orsay
	ROUTHIER	T Géologie appliquée ?
Mme	TONNELAT	T Physique théorique
	DIXMIER	T Mathématiques MPC
	SOUCHAY	T Chimie générale
	AIGRAIN	T Electrotechnique générale
	BRUSSET	T Chimie systématique
	LEVY M.	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme	CHAIX	T Chimie biologique
Mme	HUREL PY	T Biologie végétale PCB
	PANNETIER	T Chimie générale
	BRUN	T Mécanique des fluides I
	LEDERER	T Chimie biologique (Orsay)
Mme	DUBREIL	T Mathématiques (Agrég.)
Mme	LELONG	T Mathématiques II ENS
	BELLAIR	T Géologie SPCN
	COTTE	T Physique électricité
	DUBOIS J. E.	T Chimie organique
	LAMOTTE	T Zoologie ENS
	MICHEL A.	T Chimie minérale Orsay
	OLMER	T Energétique générale
	ROUAULT	T Electricité (Orsay)
	GAUTHIER	T Mécanique appliquée
	BARCHEWITZ	T Chimie physique
	BROSSEL	T Physique atomique
	BUSER	T Physiologie comparée
	CAMUS	T Physiologie végétale
	CASTAING	T Physique II Thermo (Orsay)
	CURIEN	T Minéralo. & cristal.
	MOYSE	T Physiologie végétale (Orsay)
Mme	CHARNIAUX-COTTON	T Evolution des êtres organisés
	POSSOMPES	T Zoologie
	PUILLMANN	T Chimie quantique
	TEILLAC	T Physique Nucl. & radioactivité (Orsay)
	TONNELAT	T Biol. Physico-chim (Orsay)
	VILLE	T Econométrie
	WILLEMART	T Chimie PCB
	DODE	T Chimie (Orsay)
	FREYMANN	T Recherches physiques
	GUINOCHET	T Biologie végétale SPCN (Orsay)
	ROLLET	T Chimie minérale
Mlle	JOSIEN	T Chimie SPCN
	CHEVALLEY	T Géométrie algéb. et théorie des groupes
	ARNOULT	T Electronique Orsay
	CHAPELLE	T Physique I (Orsay)
	DELANGE	T Mathémstiques I (Orsay)
	DENY	T Mathématiques générales (Orsay)
	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides
	LUCAS	T Géologie
	ALLARD	T Chimie physique
	BERTHELOT	T Physique des particules fondamentales (Orsay)
	BRICARD	T Météor. et physique de l'atmosphère
Mme	ALBE FESSARD	T Psycho. physio.
	FRIEDEL	T Physique des solides (Orsay)
	JULIA M.	T Etudes des moléculaires complexes
	LENDER	T Biologie animale SPCN (Orsay)
	MAGAT	T Physico chimie des radioéléments
Mlle	QUINTIN	T Electrochimie
	MONOD	T Chimie du métabolisme
	BENOIT	T Physio. animale (Orsay)
	DE POSSEL	T Analyse numérique
	CHARLOT	T Chimie analytique
	LEMEE	T Ecologie végétale (Orsay)
	GUERIN	T Chimie MPC (Orsay)
	CHATELET	T Chimie PCB
	JEAN	T Physio. nucléaire (Orsay)
	MATTLER	T Physique SPCN
	BERGERARD	T Zoologie (Orsay)
	BERTEIN	T Electronique (Orsay)
	BOUISSIERES	T Radiochimie
Mme	COUTURE	T Thermo. et méca. physique
	ELLENBERGER	T Géologie des grandes régions du globe (Orsay)
	FRANC	T Biologie animale PCB
	SCHNELL	Botanique tropicale
	STLKOWSKI	T Physiologie végétale
	ACHER	T Chimie biologique
	BAUDOIN	T Biologie animale PCB
	BEAUMONT	Biologie animale SPCN
	BLAMONT	Géophysique ionosphère
	BOUREAU	T Botanique
	CURIE D.	Physique MGP
	DURAND DELGA	T Géologie
	FREON	T Chimie organique (Orsay)
	HELLER	T Physiologie végétale
	TORTRAT	T Calcul des probabilités
	CAILLEUX	T Géologie SPCN
	MAGNAN	Physique électricité
	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire appli. à la Chimie Théor. & à la Phys. Nucléaire
Mlle	FOURCROY	Biologie végétale SPCN
Mme	CHOQUET BRUHAT	Mécanique analytique et méca. céleste
Mlle	VEIL	T Physiologie générale
	LWOFF	T Microbiologie
	SIESTRUNCK	T Méca. phys. & expérimentale
	LACOMBE	T Métallurgie des métaux nucléaires (Orsay)
	BROCHARD	T Physique PCB (Orsay)
	CABANNES	T Mécanique générale
	LESIEUR	T Math. I (Orsay)
	MAZET	Méca. générale (Orsay)
	CAIRE	Géographie physique et géo. dynamique
	COMOLET	Méca. des fluides
	CORABOEUF	T Physiologie animale (Orsay)
	DELLOUE	T Physique de l'atmosphère
	GORENFLOT	Botanique II (Orsay)
	HOUILLON	Biologie animale PCB
	JULLIEN J.	Chimie SPCN (Orsay)
	MALGRANGE	T Technique Math. de la physique (Orsay)
	OLIVIER	Antropologie
	NOZERAN	T Botanique II (Orsay)
	BLANC-LAPIERRE	T Physique ENS (Orsay)
	CHEVAUGEON	T Botanique (Orsay)
	KAHANE	T Mathématiques (Orsay)
	SAMUEL	T Mathématiques ENS féminines
	KOURGANOFF	T Astronomie (Orsay)
	THIRY	T Méca. céleste
	ABELES	Physique SPCN
	AMAT	T Physique PCB
	AUBOIN	T Géologie
Mme	BENOIT-GUEUTAL	T Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
	BOUGIS	Biologie marine Villefranche/mer
	BRUHAT	T Math. MPC
	BRUNN	T Géologie historique (Orsay)
	CHABBAL	T Physique MGP (Orsay)
	DEHEUVELS	T Math. propé.
	D'ESPAGNAT	T Physique théorique (Orsay)
	FURON	T Géologie SPCN
Mme	GANS	T Génétique
	GENEVES	Biologie végétale PCB
	GUILBERT	Physique CUS Orléans
	HUPE	T Pétrographie
	HOLLANDE	T Biologie générale
	LIONS	T Analyse numérique
	MAITTE	T Chimie PCB
	MEYER	Physique propédeutique
	PANIGEL	Biologie générale
	RAVIER	Pétrographie
	ROSEAU	T Méca. théorique des fluides
	ROUBINE	Electronique
	SILBER	T Chimie PCB
	UEBERSFELD	T Electronique
	YVON	T Théories physiques
	HERVE	T Mathématiques
	NERON	T Math. MPC (Orsay)
Mme	PECKER WIMEL	T Astrophysique
	BALKANSKY	Physique MPC
	LE CORRE	T Electricité
	DELCROIX	T Physique théorique (Orsay)
	GOURDIN	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
	LEHMANN	T Phys. Exp. des hautes énergies
	NATAF	T Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
	ECHALIER	Biologie animale PCB
	BARRAUD	Physiologie cellulaire
	LIORET	Physiologie végétale (Orsay)
	DARS	Géologie structurale et Géologie appliquée
	CAMEFORT	T Botanique (agrégation)
	VICHNEWSKY	T Mécanique industrielle
	BLAQUIERE	Electronique (Orsay)
	ARNOUS	T Physique théorique
	TATIBOUET	Chimie (CSU Orléans)
	MALLIAVIN	T Mathématiques propé. (Orsay)
	GAUDEMAR	Chimie propé
	PEREZ Y JORBA	Physique Exp. des hautes énergies (Orsay)
	DAVID	T Chimie (agrégation Orsay)
	BROUSSE	T Mécanique théorique
	BOSCH	T Astronomie
	GUY	T Physique expérimentale
	LAZARD	Math MPC
	MOREL P.	Physique MPC
	ARSAC	Programmation
	LEFEBVRE	Chimie MPC
	CHAPEVILLE	Biochimie
	BENOIT	Physique CPEM
	RIO	Chimie CPEM
	JAUZEIN	Géologie ENS
	PREVOST G.	BV CPEM
	FAVARD P.	BA CPEM
	VILKAS	Chimie CPEM
Mlle	FICINI	Chimie CPEM
	LEQUEUX	Astronomie
	COHEN TANNOUDJI	Physique MPC
	TAVERNIER	Physique CPEM
Mme	ROIZEN	Physique CPEM
	DURAND M.	BA SPCN
	PASCAUD	Physiologie
Mme	PETIT	BA CPEN
	BROUSSE	Géologie (Orsay)
	CAGNIAC	Physique agrégation (Orsay)
	LEBERRE	Zoologie (Orsay)
	SCHEFFER	Microbiologie (Orsay)
	de GENNES	Physique des solides (Orsay)
	RIOU	Physique nucléaires exp. (Orsay)
	CLAUSER	Chimie biologique (Orsay)
	CHEVALIER	Physiologie animale (Orsay)
	JANCOVICI	Physique atomique (Orsay)
	FALK-VAIRANT	Physique nucléaire (Orsay)
	FETIZON	Chimie propé. (Orsay)
	CERF	Mathématiques (Orsay)

Secrétaire général ... R. POULAIN

A Monsieur le Professeur Georges CHAUDRON

Membre de l'Institut

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

A MA MERE

A MA FEMME

Nous prions Monsieur le Professeur Georges CHAUDRON, Membre de l'Institut, de bien vouloir accepter l'expression de notre profonde reconnaissance pour avoir dirigé nos travaux et pour l'intérêt constant qu'il nous a témoigné.

Nous remercions Monsieur le Professeur André MICHEL, Directeur du Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique, pour sa bienveillance à notre égard.

Monsieur le Professeur Léon MOREAU, Directeur Adjoint du Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique, nous a souvent facilité la tache en nous faisant bénéficier de sa longue expérience. Qu'il trouve ici l'expression de nos remerciements.

Nous tenons à exprimer notre vive gratitude à Monsieur Philippe ALBERT, Directeur de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, qui nous a toujours conseillé dans nos travaux et qui nous a initié aux techniques de l'analyse par radioactivation.

Nous sommes heureux de remercier tous nos collègues du Laboratoire de Vitry, avec lesquels nous avons amicalement collaboré.

Enfin nous ne saurions oublier le personnel du Service d'Analyse du Laboratoire et plus particulièrement Madame Annick LESBATS. Nous devons à son dévouement et à sa compétence une grande partie de nos résultats d'analyse.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534905_0076

INTRODUCTION

Depuis de nombreuses années, il a été constaté que les impuretés pouvaient jouer un rôle capital dans tous les domaines de la métallurgie. Les teneurs généralement envisagées étaient de l'ordre de 0,1 %. En 1948, les travaux réalisés au Laboratoire de Vitry, montraient que la présence d'impuretés à des teneurs beaucoup plus faibles, quelques dizaines de parties par million, altérait encore profondément les propriétés de l'aluminium [1]. Dès lors, un métal de pureté plus grande encore, s'avérait indispensable pour la continuation de ces recherches.

Un peu plus tard, des autoradiographies effectuées après irradiation à la pile sur des plaquettes d'aluminium déjà très pur solidifiées progressivement, montraient que les impuretés se rassemblent dans les parties solidifiées en dernier lieu [2]. Aussi la méthode de la zone fondue, mise au point à la même époque par Pfann pour un demi-métal : le germanium [3], a-t-elle été immédiatement envisagée afin de poursuivre la purification de l'aluminium [4]. Dès le début, les recherches effectuées à partir de ce nouveau métal de zone fondue se sont révélées particulièrement intéressantes [5] [6].

Depuis de nombreux travaux se sont développés et l'intérêt présenté par l'aluminium de haute pureté n'a jamais cessé de croître [7]. Pour ces recherches il est nécessaire de disposer d'un métal de plus en plus pur en quantités relativement importantes. Le but de notre étude sera d'abord de définir les conditions de traitement les plus appropriées pour obtenir l'aluminium le plus pur, ensuite de préciser quelles sont les impuretés résiduelles les plus importantes de ce métal en relation avec ses propriétés.

Pour réaliser cette étude dans des conditions définies et reproductibles, il faudra tout d'abord veiller à la régularité de déplacement du front de solidification et à l'invariabilité de la longueur de la zone liquide. La mise au point d'une installation à fonctionnement automatique devra être envisagée. Ensuite les risques de pollution occasionnés par les nacelles et les possibilités de purification offertes par la distillation de certaines impuretés pouvant se juxtaposer à l'effet de zone et fausser nos conclusions, il faudra étudier séparément ces deux facteurs.

Les conditions opératoires étant définies, nous pourrons examiner successivement l'influence de la vitesse de déplacement, de la longueur de la zone liquide et du nombre de passages de celle-ci sur l'élimination des impuretés. Ces différents facteurs sont étroitement liés entre eux, aussi devront-ils être combinés pour obtenir le mode de traitement le plus efficace pour la purification de l'aluminium.

De nombreux travaux théoriques et les études expérimentales faites notamment au moyen d'essais traceurs, ont mis en évidence la façon très inégale dont les impuretés sont éliminées par zone fondue. Cette élimination dépend de la valeur du rapport de leur solubilité en phases solide et liquide de l'aluminium. Suivant que ce rapport est supérieur ou inférieur à l'unité, les impuretés seront drainées vers l'une ou l'autre des extrémités du barreau. Dans chacun de ces deux cas nous nous efforcerons de préciser les possibilités de déplacement d'un grand nombre d'éléments et de comparer les résultats obtenus aux indications fournies par les diagrammes d'équilibre binaires de l'aluminium. Cette étude doit permettre de connaitre les impuretés dont l'élimination est difficile ou très partielle et de sélectionner le métal de départ qui en contient le moins, ou encore d'associer un autre traitement de purification à celui fait par zone fondue.

Le contrôle de la pureté de nos échantillons devra être effectué d'une part, de façon rapide et globale pour déterminer comparativement l'efficacité des différentes conditions de traitement sur la redistribution de l'ensemble des impuretés le long de nos barreaux ; d'autre part, il faudra disposer d'une méthode d'analyse très sensible pour doser très précisément le plus grand nombre possible d'impuretés aux différents stades de la purification. Nous disposons au Laboratoire de Vitry de ces méthodes de contrôle et d'analyse qui y ont été éprouvées depuis plus de dix ans. Aussi ferons nous largement appel aux mesures de la résistivité électrique à basse température et aux analyses par radioactivation.

La teneur globale et la composition en impuretés de nos aluminiums de zone fondue étant précisées il faudra encore montrer dans quelle mesure ce nouveau gain de pureté se répercute sur les propriétés du métal.

Notre exposé sera divisé en quatre chapitres. Dans le premier nous étudierons les conditions opératoires qui déterminent l'efficacité de nos traitements. Dans le deuxième nous discuterons les possibilités d'élimination des impuretés principales de l'aluminium et l'importance du choix du métal à purifier. Le troisième chapitre sera consacré à la description des méthodes de contrôle de la pureté par mesure de la résistivité électrique et d'analyse par radioactivation. Enfin, nous préciserons dans le dernier chapitre la composition en impuretés de nos aluminiums et nous illustrerons l'influence des traces ultimes de ces impuretés sur deux des propriétés du métal : la recristallisation et la résistivité électrique résiduelle.

CHAPITRE I

ÉTUDE DES CONDITIONS DE TRAITEMENT

Le principe de la zone fondue dérive des méthodes de cristallisation fractionnée. Si l'on refroidit un alliage binaire A-B, le premier cristal solide qui se forme n'a pas, en général, la même composition que le liquide dont il est issu. Le solide déposé aura une concentration $C_S = K_0 C_L$ (C_L étant la concentration du liquide).

Deux cas peuvent se présenter suivant que le soluté B abaisse ou élève la température de fusion du solvant A, c'est-à-dire que le soluté est plus soluble dans le liquide que dans le solide ou réciproquement (figure 1). Dans le premier cas C_L est supérieur à C_S ($K_0 < 1$) et le soluté aura tendance à se rassembler dans le liquide. Dans le second cas C_L est inférieur à C_S ($K_0 > 1$) et le liquide s'appauvrira en soluté.

L'efficacité de la méthode est considérablement améliorée par le procédé de la "zone fondue" mis au point par Pfann [3]. Ce procédé consiste à déplacer lentement une zone liquide de longueur constante le long d'un barreau, l'opération pouvant être répétée plusieurs fois. L'extrémité du barreau solidifiée en premier, appelée "tête du barreau", s'appauvrit au fur et à mesure des passages de zone en impuretés plus solubles dans le liquide que dans le solide. Ces impuretés sont appelées "impuretés directes". Par contre, elle s'enrichit en impuretés plus solubles dans le solide que dans le liquide, impuretés appelées "impuretés inverses".

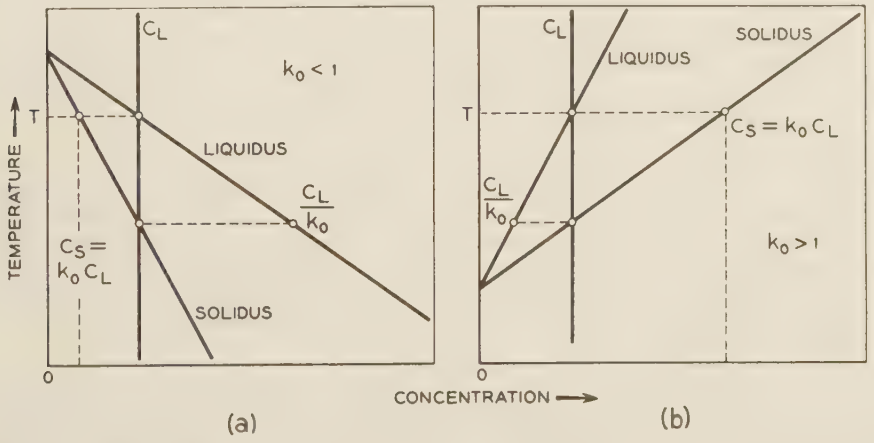


Figure 1 : Diagrammes d'alliages binaires, côté des faibles concentrations en soluté. a) Le soluté abaisse la température de fusion du solvant. b) Le soluté élève la température de fusion du solvant.

L'extrémité du barreau solidifiée en dernier appelée "queue du barreau" s'enrichit en impuretés directes et s'appauvrit en impuretés inverses. Ainsi, théoriquement, au bout d'un certain nombre de passages, la partie centrale du barreau sera purifiée en impuretés directes et en impuretés inverses. Par contre, les impuretés dont le coefficient de partage est voisin de l'unité ne pourront pas être éliminées par cette méthode.

La ségrégation interdendritique, observée par Montariol sur des aluminiums déjà très purs [2], montre que cette méthode peut être avantageusement utilisée pour éliminer les traces ultimes d'impuretés présentes dans ce métal.

Disposant d'une installation à fonctionnement automatique nous avons pu effectuer un grand nombre d'essais et apporter ainsi de nouvelles précisions sur les conditions pratiques qui permettent une purification beaucoup plus efficace de l'aluminium par la méthode de la zone fondue.

A - DESCRIPTION DES INSTALLATIONS UTILISEES

1/ Appareillage

L'obtention d'une zone fondue étroite le long d'un barreau métallique nécessite un mode de chauffage approprié. Dans le cas de l'aluminium trois modes de chauffage peuvent être utilisés :

- le chauffage par four à résistance,
- le chauffage par four à induction,
- le chauffage par four à bombardement électronique.

Dans tous les cas le four choisi devra avoir un fort gradient de température.

Nous avons utilisé les deux premiers modes de chauffage, le troisième par four à bombardement électronique ne présente de l'intérêt, pour l'aluminium, que dans le cas de la zone fondue verticale [8] [9].

Le chauffage par induction de courant haute fréquence nous a permis de réaliser la zone fondue sur un barreau vertical et la zone fondue en nacelle. Par contre, nous avons utilisé le chauffage par four à résistance seulement dans le cas de la zone fondue en nacelle.

L'aluminium a un point de fusion relativement peu élevé, environ 660°C, mais ce métal est très conducteur de la chaleur. Pour compenser les pertes par conductivité thermique, il faudra ajouter une quantité de chaleur appréciable à celle normalement nécessaire à la fusion et au déplacement d'une zone fondue étroite le long du barreau. Ces pertes de chaleur n'étant pas les mêmes suivant que la zone liquide se trouve aux extrémités ou au milieu du barreau, la quantité de chaleur apportée variera au fur et à mesure du déplacement du four.

Dans le cas de la fusion par four à induction nous réglions la puissance fournie en fonction de la longueur de zone choisie pour que celle-ci ne varie pas au cours de son déplacement. Un tel procédé présente plusieurs inconvénients : il nécessite la présence continuelle d'un opérateur durant le traitement et de plus le déplacement du front de solidification se fait irrégu-

lièrement ; il est en effet difficile de faire varier la puissance du générateur haute fréquence de façon continue et en temps voulu. Pour ces raisons nous n'avons utilisé ce mode de chauffage que pour des traitements faits à vitesses relativement rapides (supérieures à 40 mm/h). On peut néanmoins envisager d'éliminer ces inconvénients en adoptant des procédés de stabilisation automatique [10][11].

Dans le cas du chauffage par résistance électrique nous avons utilisé des fours très calorifugés de façon à réduire les pertes de chaleur le long du barreau. La gaine de calorifuge a 80 cm de long et l'élément chauffant central mesure 8 cm (figure 2). Nous avons employé du fil Kanthal A_1 de 1 mm de diamètre, la résistance de l'ensemble est de 30 ohms. Les fours ainsi réalisés permettent de fondre et de maintenir fondue une zone étroite d'aluminium sans porter pour cela la température des éléments chauffants à plus de 1 000°C. Cette température est maintenue constante à quelques dixièmes de degrés près à l'aide d'un thermocouple connecté à un régulateur de température.

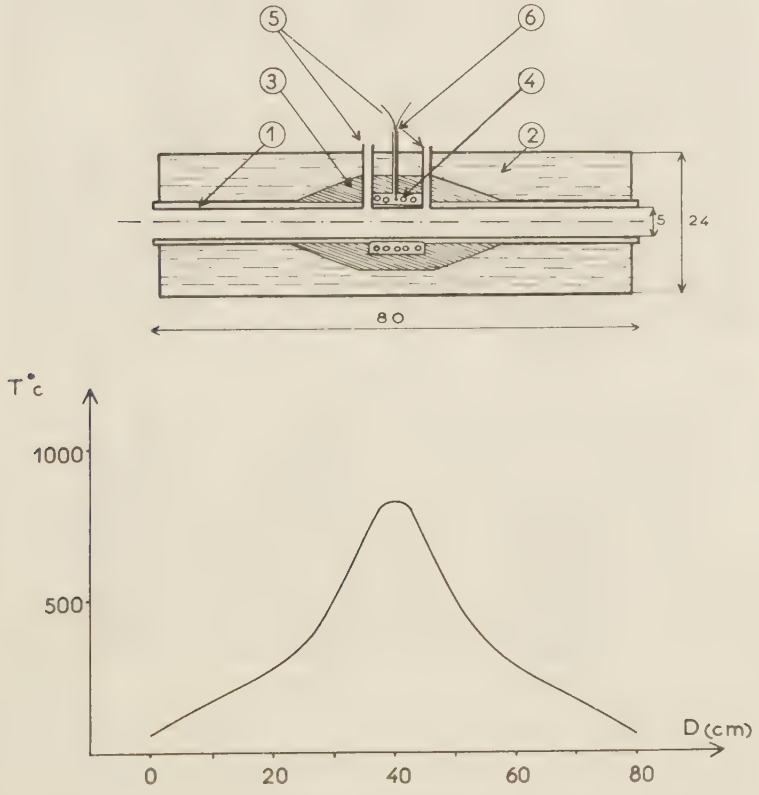


Figure 2 : Schéma du four à résistance utilisé - Gradient de température dans le tube central. 1. tube central en réfractaire - 2. amiante - 3. ciment réfractaire - 4. élément chauffant - 5. voyants de contrôle distants de 10 cm - 6. couple commandant la régulation du four.

L'aluminium à purifier est contenu dans une nacelle en graphite très pur qui repose dans un tube de silice fondue transparente. Le déplacement du four le long du barreau de la tête à la queue peut se faire à différentes vitesses. La transmission du mouvement est assurée très régulièrement et sans vibration au moyen d'une vis sans fin (figure 3).

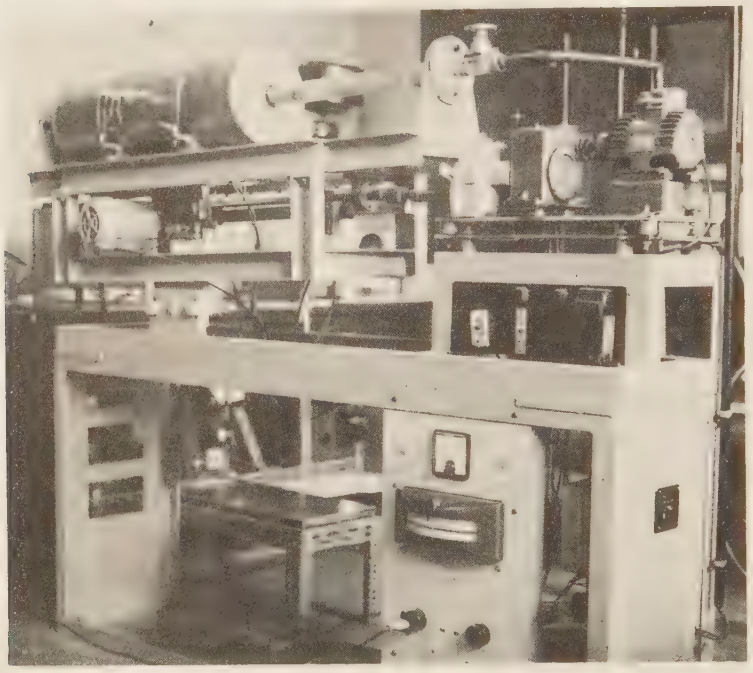


Figure 3 : Installation de zone fondue à fonctionnement automatique.

En fin de passage, lorsque tout le barreau est solidifié, le four revient automatiquement en tête à l'aide d'un moteur auxiliaire assurant un déplacement rapide (un mètre par minute). L'excédent de chaleur nécessaire à une nouvelle fusion en tête est fourni au moyen d'un dispositif agissant automatiquement sur le régulateur de température pendant un temps défini pour chaque vitesse de déplacement de la zone fondue. Ce dispositif permet d'élever momentanément la température de l'élément chauffant.

Ainsi, pour des vitesses de déplacement inférieures à 30 mm/h, un réglage correct du régulateur permet de fondre et de maintenir une zone liquide de longueur constante à 15 % près pendant tout le déplacement de celle-ci sans modifier ce réglage. La longueur minimum de la zone fondue réalisable dans notre installation est de 4 cm environ. Une variation de un degré de la température de l'élement chauffant suffit à faire varier cette longueur du simple au double.

Il résulte de nos expériences que l'avantage essentiel de l'installation que nous avons mise au point est de nous assurer la très grande régularité et la sécurité de fonctionnement indispensables pour obtenir des résultats très reproductibles. Aussi l'étude systématique des différents facteurs influant sur la purification par zone fondue a-t-elle été entièrement effectuée au moyen de cette installation.

2/ Préparation de la nacelle

La nacelle utilisée doit satisfaire à deux exigences essentielles : elle ne doit donner aucune réaction chimique avec le métal fondu et présenter une résistance satisfaisante aux variations répétées de la température. Jusqu'à ces dernières années nous utilisions, au Laboratoire de Vitry, des nacelles en alumine ou en graphite. On dispose de nacelles en alumine de très haute pureté, mais elles résistent beaucoup moins bien aux chocs thermiques que les nacelles en graphite. Pour allier les avantages de ces deux types de nacelles nous avons utilisé des nacelles en graphite, le plus pur possible compte tenu des dimensions choisies (460 × 20 × 20 mm), recouvertes intérieurement d'une pellicule d'alumine de haute pureté. Ce brasquage peut se faire.soit par dépôt d'alumine en suspension dans de l'eau bidistillée soit par projection d'alumine, en poudre de granulométrie convenable, au chalumeau oxyacétylénique. Le revêtement fait avec de l'alumine en suspension préparée à partir d'aluminium de zone fondue est celui qui donne les meilleurs résultats. Le brasquage intérieur ainsi réalisé protège le métal d'une pollution éventuelle par le graphite et présente en outre l'avantage très précieux d'éliminer les risques de collage de l'aluminium à la nacelle au cours des fusions, ce qui provoquait une pollution notable du métal.

A titre d'exemple, nous avons rassemblé sur la figure 4 les résultats de trois essais de fusion en nacelle de graphite pyrolytique de haute pureté.

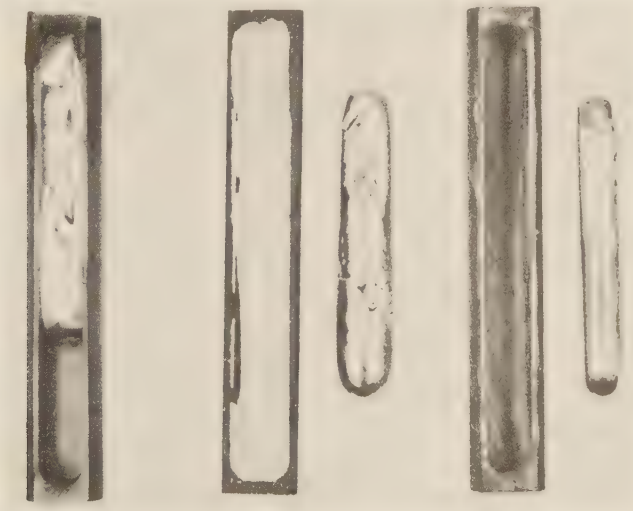


Figure 4 : Essais de fusion de petits lingots d'aluminium en nacelles de graphite pyrolytique de haute pureté. Nacelle A : non brasquée, le démoulage est impossible. Nacelle B : brasquée par projection d'alumine au chalumeau oxyacétylénique après une seule fusion. Nacelle C : brasquée par dépôt d'alumine en suspension dans de l'eau bi-distillée après une dizaine de fusions.

Après traitement dans la nacelle A l'aluminium adhère fortement au graphite et le démoulage s'avère impossible. Le démoulage est possible avec la nacelle B, mais une partie du revêtement d'alumine reste collée au lingot d'alu-

minium. Le revêtement intérieur de la nacelle C est moins épais que le précédent mais adhère mieux au graphite, ce qui permet de faire plusieurs traitements successifs sans avoir à rebrasquer la nacelle.

Pour les fusions faites sous une pression supérieure à 1.10^{-4} torr et à une température inférieure à 700°C, nous n'avons jamais constaté de pollutions caractérisées du métal traité par les nacelles préparées par nos soins. Cependant il n'était pas exclu que la dissolution de certaines de leurs impuretés par l'aluminium fondu, limite la purification du métal. Pour éviter ce risque il faut opérer sans nacelle donc en "zone flottante". Nous avons fait quelques essais sur des barreaux de 120 mm de long et de 8 mm de diamètre. Les résultats auxquels nous avons abouti ne sont pas meilleurs que ceux obtenus en nacelles dans des conditions de traitements similaires. Par ailleurs la méthode de la zone fondue verticale présente l'inconvénient d'être d'une mise en oeuvre délicate et de ne donner que de faibles quantités de métal à chaque traitement. Aussi nous avons adopté la méthode de la zone fondue horizontale en nacelles de graphite revêtues intérieurement d'alumine préparée avec de l'aluminium de zone fondue (nacelle du type C).

3/ Atmosphère de l'enceinte

Les courbes de tension de vapeur d'un certain nombre d'impuretés de l'aluminium raffiné industriellement (figure 5) permettent d'envisager leur élimination par fusion sous vide. Ce qui est notamment le cas du cadmium, du sodium, du zinc, du magnésium... impuretés connues de l'aluminium industriel.

A priori, nous pouvons penser que cette élimination sera d'autant plus efficace que le vide sera meilleur et la température plus élevée. Aussi avons nous effectué des essais de purification par traitement sous vide et ultra-vide.

Les échantillons d'aluminium sont fondus et chauffés à 700°C sous des vides de 10^{-3} à 2.10^{-7} torr. Nous avons choisi cette température car la surchauffe de l'aluminium fondu augmente considérablement les risques de pollution du métal par la nacelle et l'atmosphère résiduelle.

Pour réaliser ces traitements nous avons construit une installation à ultra-vide (figure 6) se composant essentiellement d'une pompe à palettes double étage de 5 m^3/h, d'une pompe à diffusion d'huile de silicone ayant un débit de 300 l/sec. d'un piège à azote liquide alimenté automatiquement par un dispositif à thermistance. L'enceinte est constituée par un tube de silice fondue transparente et le chauffage est assuré par induction de courant haute fréquence. La jauge de Penning sert à contrôler les remontées de pression au cours des cycles d'étuvage et les mesures de vide sont faites au moyen d'une jauge Bayard Alpert. La nacelle de graphite couple bien en chauffage haute fréquence : il est ainsi possible de l'étuver au rouge avant de fondre l'aluminium dans une nacelle parfaitement dégazée.

Sous un vide de 2.10^{-7} torr, nous avons constaté que la pellicule d'alumine se formant à partir du métal fondu était trop fine pour protéger efficacement celui-ci des pollutions extérieures. Le traitement ainsi réalisé provoque une pollution nettement plus grande de l'aluminium que la purification obtenue. Les analyses ont mis en évidence une contamination en silicium et en carbone.

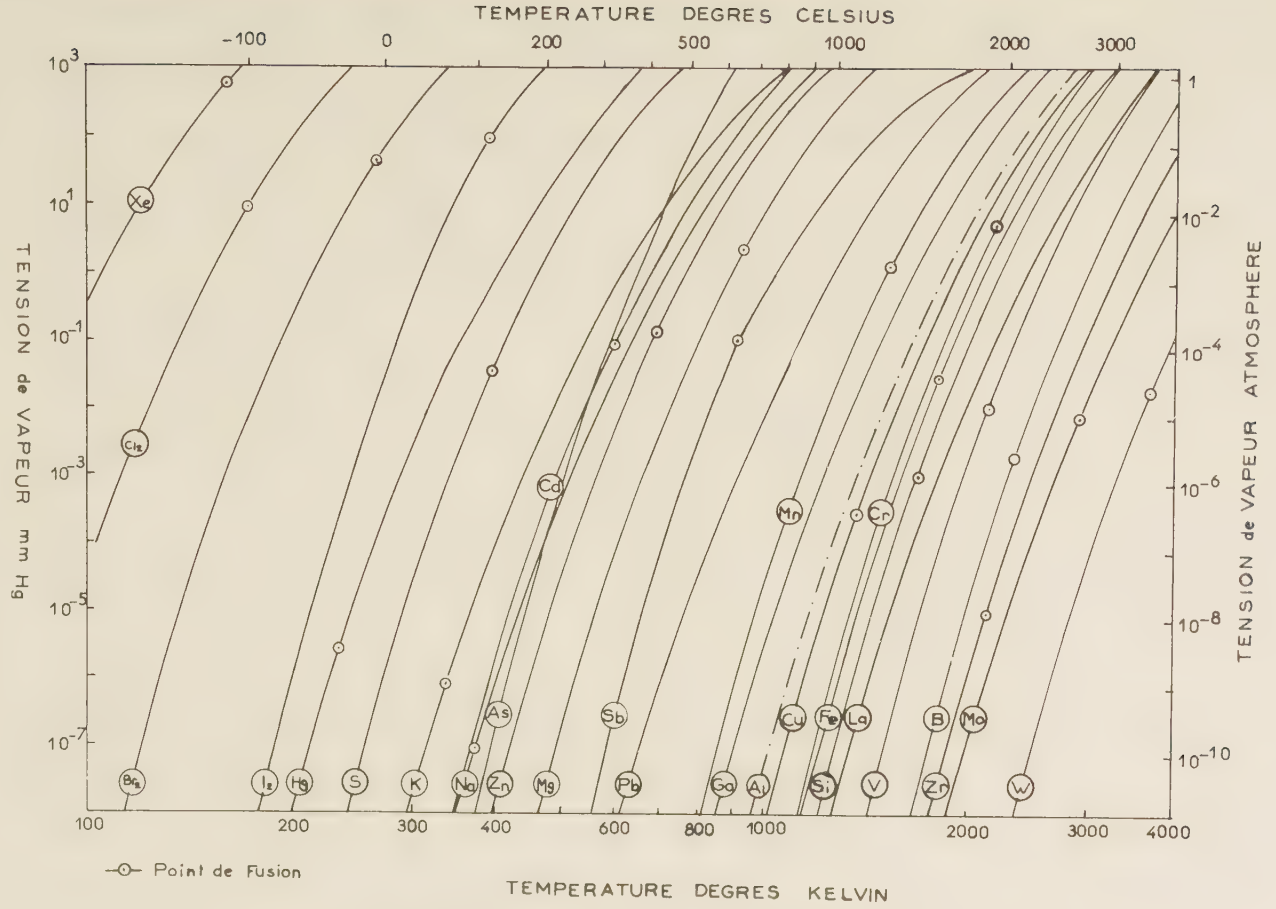


Figure 5 : Courbes de tension de vapeur de quelques éléments (12).

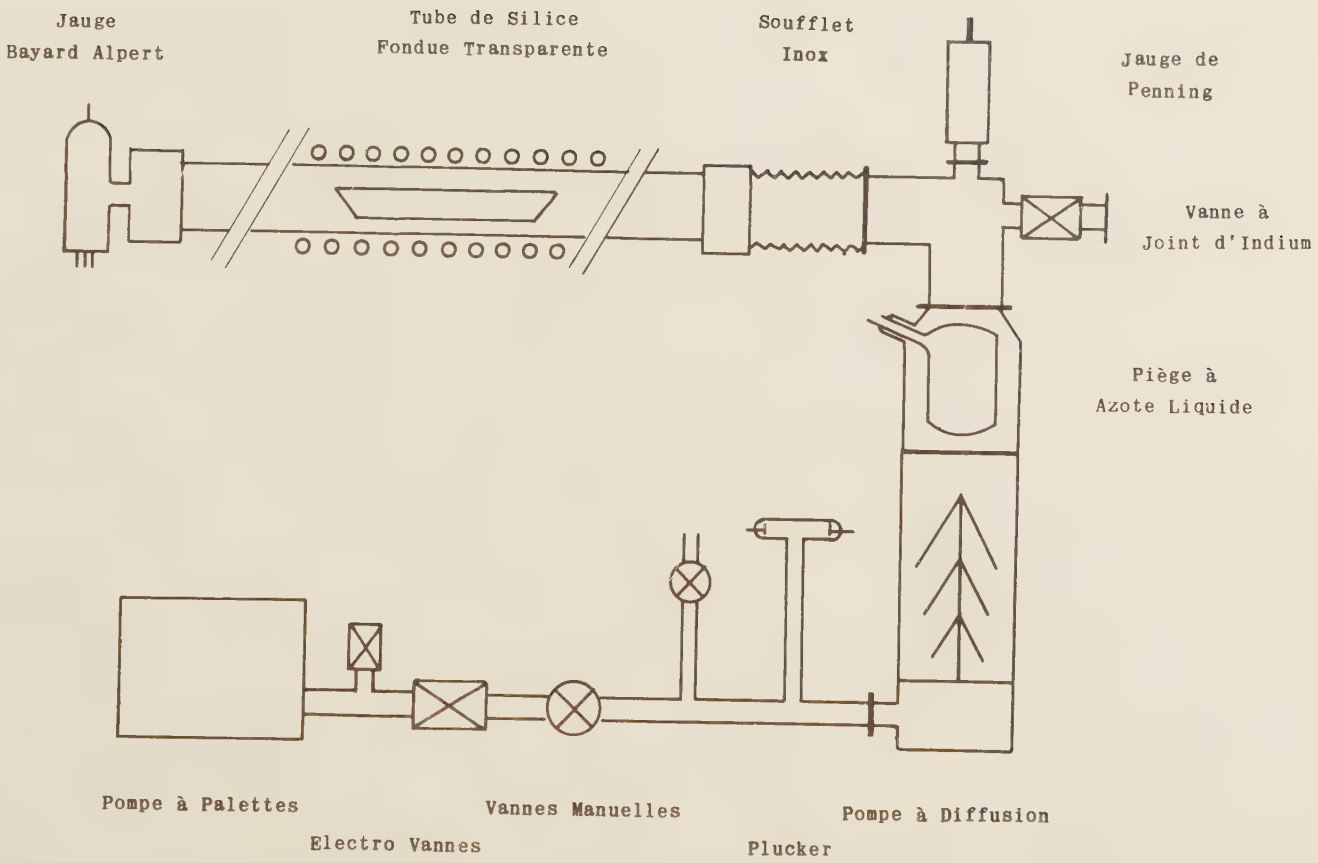


Figure 6 : Schéma de l'installation à ultra-vide.

Par contre, la fusion à 700°C sous un vide de 1.10^{-3} torr n'entraîne aucune pollution décelable du métal et certaines impuretés volatiles notamment le calcium, le zinc, le cadmium, le magnésium et le plomb sont en partie éliminées. D'autres éléments peuvent s'oxyder préférentiellement et se fixer dans la pellicule d'alumine. Nous avons pu préciser le mécanisme d'élimination sous vide du sodium [13] en utilisant un radioisotope de cet élément ($^{22}_{11}$Na) créé dans l'aluminium par irradiation dans les protons de 155 MeV au moyen de la réaction nucléaire :

$$^{27}_{13}\text{Al}\ (p,\ 3p\ 3n)\ ^{22}_{11}\text{Na}$$

La quantité de sodium contenue dans le métal avant et après chaque traitement est proportionnelle à l'activité du $^{22}_{11}$Na* mesurée au compteur γ à scintillation.

Malgré une tension de vapeur élevée nous avons constaté que l'élimination complète du sodium ne peut pas être obtenue par un seul traitement de fusion sous vide. En effet, quelles que soient les conditions de vide et de température, une fraction importante de cet élément reste fixée dans la pellicule d'alumine qui se forme au cours de la fusion de l'aluminium. La quantité de sodium non distillé se répartit toujours dans la même proportion (environ 3/4 - 1/4) entre la pellicule d'alumine et le métal. Pour déplacer cet équilibre il est nécessaire d'extraire le sodium de la pellicule d'alumine. Cette extraction dépend de la qualité du vide et de la température de traitement. Sous un vide de 1.10^{-3} torr et à 700°C le sodium fixé dans la pellicule d'alumine ne s'élimine pas par évaporation. Par contre, sous un vide de 1.10^{-6} torr, 25 % du sodium contenu initialement dans l'aluminium distillent sur les parois de l'enceinte. A 900°C, sous ce même vide de 1.10^{-6} torr, la proportion de sodium éliminé est de 90 %.

Nous avons également étudié les échanges de sodium se produisant éventuellement entre la nacelle de graphite brasquée et l'aluminium. Si l'on fond l'aluminium dans une nacelle contaminée en sodium 22, celui-ci peut pénétrer dans la pellicule d'alumine du métal. Mais nous n'avons pas pu déceler la pénétration du sodium dans l'aluminium. La sensibilité de détection dont nous disposions nous a permis de montrer que la quantité de sodium fixée dans la pellicule d'alumine est au moins 1 500 fois plus grande que celle qui a pu pénétrer dans le métal.

D'autre part, après traitement à 700°C sous un vide de 1.10^{-3} torr d'un aluminium moins pur que les précédents (aluminium 99,7 de première électrolyse), nous avons pu déceler par spectrographie optique des traces de cuivre, de chrome et de fer dans la pellicule d'alumine entourant le lingot après fusion et dans le distillat recouvrant les parois de l'enceinte. On remarquera que dans les conditions de traitement choisies, les tensions de vapeur de ces impuretés sont insuffisantes pour expliquer leur présence dans le dépôt. G. Wyon et P. Lacombe ont constaté un phénomène analogue pour l'élimination du fer présent dans un aluminium industriel 99,99 [14].

Une fusion de trois heures suffit pour éliminer les impuretés qui peuvent distiller ou s'oxyder dans les conditions de vide et de température que nous avons déterminées.

La fusion à l'air, sous la pression atmosphèrique d'aluminiums déjà raffinés industriellement ne s'accompagne d'aucun changement de pureté, mais la formation d'une épaisse couche d'alumine à la surface du lingot diminue l'efficacité du traitement de purification par zone fondue. Après traitement

de zone fondue fait à l'air, nous observons que la résistivité du métal prélevé à la surface du lingot est légèrement plus élevée que celle du métal prélevé dans la partie inférieure. Ceci laisse supposer, soit une pollution par l'oxygène, soit une diffusion des impuretés fixées initialement dans la pellicule d'alumine très épaisse et qui se redissolvent peu à peu dans le métal au fur et à mesure de sa purification.

Ces différents essais nous ont conduit à adopter les conditions opératoires suivantes : le premier passage de zone est fait sous un vide de 1.10^{-3} torr, les passages suivants sont effectués sous argon à une pression de 30 torrs. Dans ces conditions nous constatons une élimination satisfaisante des impuretés volatiles au cours du passage sous vide et une absence totale de pollution par le milieu ambiant. Il est à noter que l'accumulation des impuretés aux extrémités du barreau, due aux passages de zone, permet d'en accroître la quantité distillée. On a donc intérêt à associer ces deux modes de purification.

B - ETUDE DES DIFFERENTS FACTEURS INFULANT SUR LA PURIFICATION PAR ZONE FONDUE

La méthode de la zone fondue a donné lieu à de nombreux travaux théoriques [3] [15] [16] [17]. Ces calculs théoriques reposent sur un certain nombre d'hypothèses dont les principales sont :

- diffusion négligeable des impuretés dans la phase solide,

- diffusion rapide des impuretés dans la phase liquide et concentration uniforme du soluté dans cette phase,

- longueur de la zone fondue constante sauf aux extrémités,

- interface de solidification plan se déplaçant régulièrement,

- valeur constante du coefficient K dans l'intervalle de concentration considéré.

Les résultats de ces calculs ne peuvent être valables que dans la mesure où ces hypothèses sont respectées par la réalisation pratique de la méthode.

Ces calculs théoriques et les résultats des essais traceurs radioactifs faits précédemment au Laboratoire de Vitry [18], nous ont guidé dans la détermination de nos conditions expérimentales. Ces conditions ont été choisies pour permettre la meilleure élimination possible de l'ensemble des impuretés présentes dans les aluminiums de différentes origines que nous avons soumis à la purification par zone fondue.

Le contrôle des résultats obtenus a été fait par mesure de la résistivité électrique résiduelle et analyse par radioactivation.

Nous avons mesuré la résistivité électrique à la température de l'hydrogène liquide sur des éprouvettes de 1 mm de diamètre. Nous exprimons cette résistivité par le rapport :

$$\frac{R_{20,4\ K}}{R_{293\ K}} = \rho_H$$

Ces conditions opératoires ont été choisies pour leur simplicité et leur rapidité d'emploi. Nous les avons largement utilisées pour déterminer comparativement l'efficacité du traitement par zone fondue le long de nos différents barreaux.

1/ Influence de la vitesse

Une des hypothèses principales sur laquelle reposent les calculs théoriques est que la concentration du soluté dans la phase liquide est uniforme, ce qui suppose une vitesse de déplacement de la zone fondue très lente pour permettre une diffusion complète des impuretés.

Montariol dans son travail de thèse [6] a étudié le degré de purification obtenu pour le zinc et le cuivre a différentes vitesses de déplacement de la zone fondue. Il utilisait du zinc contenant un isotope radioactif et dosait le cuivre par radioactivation. Les résultats de ces essais ont orienté notre étude vers une gamme de vitesses comprises entre 5 mm/h et 60 mm/h.

L'efficacité de la purification par zone fondue dépend également du nombre de passages et de la longueur "l" de la zone liquide par rapport à la longueur totale "L" du barreau.

Pour évaluer l'influence de chacune des vitesses étudiées (5, 20 et 60 mm/h), nos traitements comportaient 10 passages d'une zone fondue de longueur relative $l/L = 1/10$.

Toutes ces expériences ont été faites avec un aluminium déjà très pur obtenu par double électrolyse. Le degré de purification, pour l'ensemble des impuretés présentes dans ce métal, a été apprécié par mesure de la résistivité électrique à la température de l'hydrogène liquide.

Les courbes de la figure 7 :

$$\rho_H = R_{H_2}/R_{amb} = f \text{ (position le long du barreau)}$$

montrent que l'effet de la zone fondue est presque le même à 5 mm/h qu'à 20 mm/h pour les impuretés directes ($K < 1$). Par contre, la migration des impuretés inverses ($K > 1$) vers la tête est beaucoup plus nette à 5 mm/h ainsi que le prouve la nette remontée de la résistivité. Le déplacement des impuretés inverses s'effectue en sens contraire du déplacement de la zone fondue ; aussi l'on conçoit que ce dernier devra être plus lent que pour l'élimination des impuretés directes qui migrent dans le même sens que la zone liquide. La courbe relative à une vitesse de déplacement de zone de 60 mm/h est nettement décalée par rapport aux deux autres. En outre, à cette vitesse, on ne peut déceler aucune action de la zone fondue sur les impuretés inverses. Ces résultats sont confirmés par les analyses par radioactivation faites à 200 mm de la tête de nos différents barreaux (tableaux IV et VI pages 68 et 69).

Des essais faits à une vitesse de 1 mm/h montrent que l'élimination des impuretés directes comme des impuretés inverses n'est pas meilleure qu'à 5 mm/h. Les traitements aussi longs risquent de favoriser la pollution du métal fondu par le milieu ambiant et la diffusion à l'état solide, ce qui va à l'encontre de la purification.

Lorsque l'on étudie l'influence de la vitesse il est nécessaire d'apporter la plus grande attention à la régularité de déplacement du front de solidi-

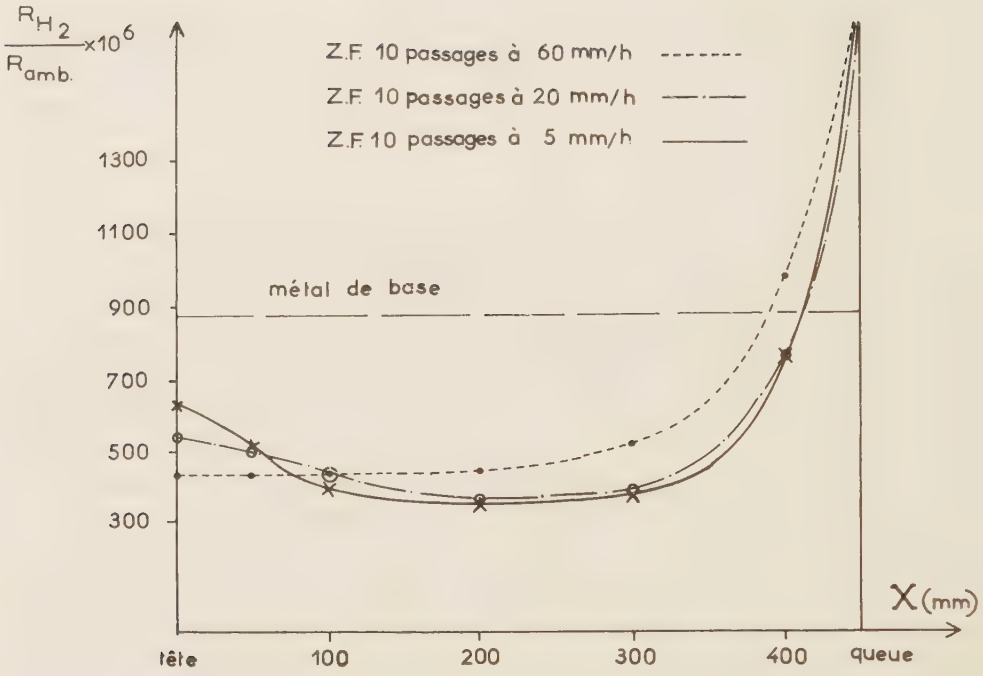


Figure 7 : Influence de la vitesse de déplacement de la zone liquide sur la répartition des impuretés le long d'un barreau après 10 passages de zone.

fication. La ségrégation des impuretés entre les phases solide et liquide s'effectue, en effet, à cet endroit. Pour que les essais de vitesse soient significatifs il faut que ce déplacement se fasse très régulièrement surtout aux faibles vitesses.

Ces considérations nous ont conduit à apporter divers perfectionnements à l'appareillage utilisé. Dans notre installation automatique nous avons particulièrement recherché la suppression de toute vibration. Nous avons notamment adopté une transmission par vis sans fin pour assurer le déplacement du four. Par ailleurs, pour chaque traitement de purification, nous avons défini un réglage précis et fixe du régulateur de température.

Des essais faits à 5 mm/h au moyen d'une installation plus rudimentaire, donnent des résultats peu reproductibles et nettement moins bons que ceux obtenus à la même vitesse au moyen de l'installation automatique (figure 8). On peut constater l'existence d'un palier en tête de la courbe de résistivité obtenue au moyen de l'ancienne installation. Ce palier est dû à un mauvais déplacement du front de solidification en début de passage.

2/ Influence de la longueur de zone

Les calculs théoriques permettent de comprendre toute l'importance de ce facteur aussi allons-nous rappeler brièvement les résultats qui nous sont utiles.

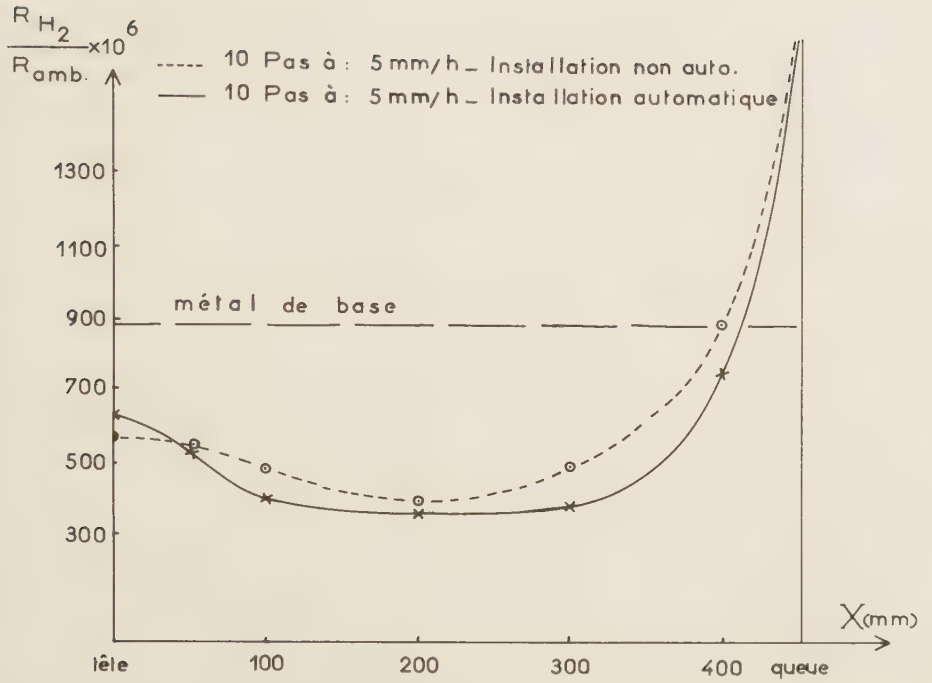


Figure 8 : Influence de la régularité de déplacement du front de solidification sur la répartition des impuretés le long d'un barreau après 10 passages de zone de 5 mm/h.

Pour une zone fondue de longueur 1 en tête d'un barreau de section constante et de longueur L, la quantité de soluté contenue dans le liquide peut être exprimée après n passages par la relation :

$$\int_0^l C_{n-1}(x)\ dx \qquad (1)$$

quand la zone fondue atteint la distance x de la tête du barreau, la quantité de soluté contenue dans le liquide est :

$$\int_0^{x+l} C_{n-1}(x)\ dx - \int_0^x C_n(x)\ dx \qquad (2)$$

La première intégrale représente la quantité totale du soluté ramassé par la zone fondue au cours de son déplacement jusqu'à une distance x de la tête, la seconde intégrale représente la quantité de soluté déposé derrière elle à la solidification.

La concentration du soluté se solidifiant au point x sera :

$$C_n(x) = \frac{k}{l}\left[\int_0^{x+l} C_{n-1}(x)\ dx - \int_0^x C_n(x)\ dx\right] \qquad (3)$$

quand la zone arrive en queue : x = L - 1 et l'équation (3) devient :

$$C_n(x) = \frac{k}{L-x}\left[\int_0^L C_{n-1}(x)\ dx - \int_0^x C_n(x)\ dx\right] \qquad (4)$$

Cette équation n'est applicable que pour : $L - l \leqslant x \leqslant L$

Les équations (3) et (4) sont les équations générales relatives à la purification par zone fondue applicables à toutes les valeurs finies de k et donnant la distribution des concentrations le long du barreau après n passages.

Quand l'équilibre est atteint : $C_n = C_{n-1}$. Les équations précédentes deviennent alors :

$$C(x) = \frac{k}{l} \int_x^{x+l} C(x)\, dx \; ; \text{ Pour } O \leqslant x \leqslant L - 1 \qquad (5)$$

$$C(x) = \frac{k}{L-x} \int_x^{L} C(x)\, dx \; ; \text{ Pour } L - 1 \leqslant x \leqslant L \qquad (6)$$

L. Burris, C.H. Stockmann, et I.G. Dillon [19] ont publié une série de courbes obtenues après intégration des équations [5] et [6]. En ce qui concerne l'influence de la longueur de zone sur la redistribution des impuretés, ces courbes permettent de prévoir que plus grande sera la longueur de zone, plus grand sera le déplacement du soluté et plus petit sera le nombre de passages nécessaires pour obtenir le gradient de concentration limite correspondant à cette longueur de zone. Cependant, plus la zone est étroite, plus grand est le gradient de concentration limite obtenu (figure 9). Aussi, est-il préférable d'utiliser une longueur de zone relativement grande au début du traitement pour avoir un déplacement rapide du soluté, puis de terminer le traitement avec une zone plus étroite pour obtenir une purification limite plus grande.

Les courbes de la figure 10 illustrent les résultats expérimentaux obtenus par deux traitements de 10 passages chacun faits à 5 mm/h, sur le même aluminium de double électrolyse, mais avec deux longueurs de zone fondue différentes ($l = 0,20\ L$ et $l = 0,10\ L$, l étant la longueur de la zone fondue et L la longueur totale du barreau). Nous constatons que le traitement fait avec le rapport l/L égal à $1/10$ donne le meilleur résultat pour l'élimination des impuretés dans leur ensemble.

Les conditions expérimentales que nous avons adoptées sont les suivantes : d'abord, une longueur de zone importante : $l = 0,20\ L$ pour le premier passage fait sous vide, ensuite une longueur de zone plus étroite, $l = 0,10\ L$, pour les passages suivants faits sous pression réduite d'argon. Le nombre de passages nécessaires pour atteindre la répartition limite correspondante à un rapport l/L donné est étroitement lié à ce rapport. De plus il y a une différence fondamentale de comportement entre les impuretés directes et les impuretés inverses. La migration des impuretés directes s'effectue de façon continue et il est possible de drainer, par un seul passage de zone, quelques atomes de ces impuretés de la tête à la queue du barreau. Par contre, la migration des impuretés inverses s'effectue de façon discontinue et le déplacement des atomes de ces impuretés ne peut être supérieur pour chaque passage à la longueur de la zone liquide, la migration à l'état solide étant supposée nulle. Ainsi, pour amener en tête les atomes d'une impureté inverse située en queue, faudra-t-il au minimum un nombre de passages égal au rapport L/l.

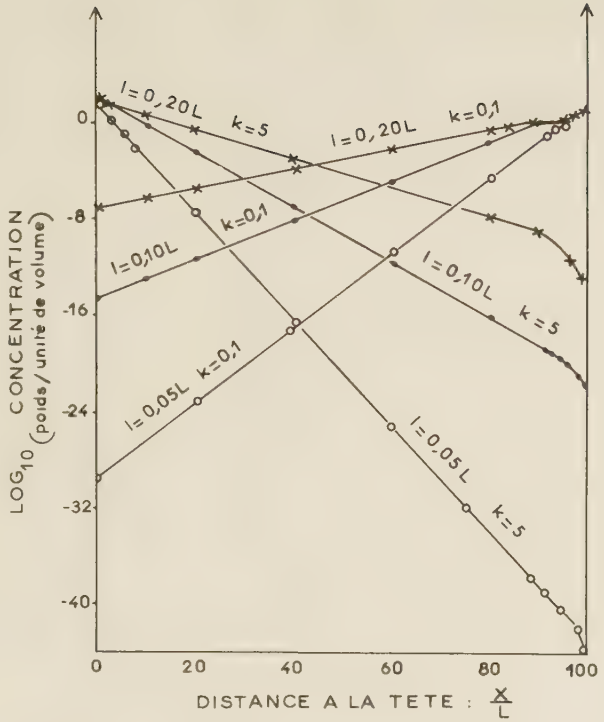


Figure 9 : Effet de la longueur de zone sur le gradient de concentration limite théorique (19).

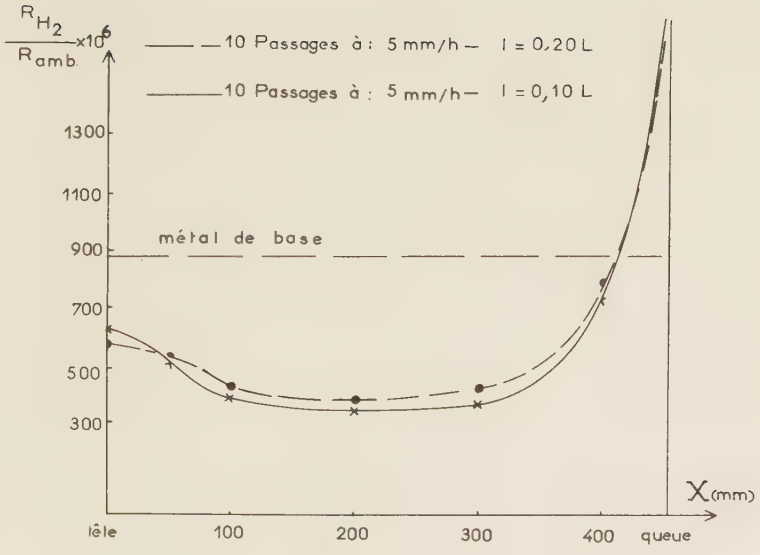


Figure 10 : Influence de la longueur de la zone liquide sur la répartition de l'ensemble des impuretés le long d'un barreau.

3/ Influence du nombre de passages et importance du renouvellement du métal de queue aprés un certain nombre de passages

Nous savons que le premier passage est le plus efficace, la pureté s'améliore ensuite de plus en plus lentement, à chaque passage et il arrive un moment où la répartition limite est atteinte. Nous avons même constaté qu'au bout d'un certain nombre de passages, la continuation du traitement s'avère néfaste. Par exemple si nous comparons les courbes de purification après 10 passages et 17 passages à 20 mm/h (figure 11), nous voyons que dans la première moitié du barreau le nombre le plus grand de passages favorise la migration de certaines impuretés directes, mais dans la deuxième moitié ces impuretés semblent se déposer bien avant la queue. Un gradient d'équilibre paraît être atteint. On peut aussi remarquer que les 7 passages supplémentaires du second traitement ne semblent pas favoriser une meilleure élimination des impuretés inverses. En effet, pour les deux barreaux, l'accumulation des impuretés inverses en tête est représentée par des courbes de résistivité de même pente.

Pour éviter la saturation en queue au bout d'un certain nombre de passages, Montariol [6] avait eu l'idée de remplacer, au cours du traitement, cette partie du barreau par du métal de départ. C'est ce que nous avons fait après 17 passages à 20 mm/h. Nous constatons qu'après 13 autres passages effectués à la même vitesse (figure 12), la deuxième moitié du barreau est nettement purifiée.

Dans la première moitié par contre, nous remarquons une pollution généralisée. Celle-ci est due aux impuretés inverses, contenues dans le métal de départ ajouté en queue, qui ont tout le barreau à traverser pour migrer en tête.

Il en résulte que le remplacement du métal de queue doit être réalisé avec un aluminium dépourvu d'impuretés inverses. Nous pouvons pour cela utiliser du métal provenant d'une partie voisine de la queue d'un barreau traité précédemment. Ce prélèvement est sélectionné, d'après les mesures de résistivité, pour que sa concentration globale en impuretés soit du même ordre que celle du métal de départ. Dans ces conditions (figure 13), nous obtenons non seulement une bonne purification dans la deuxième moitié du barreau mais encore une légère amélioration en tête : les 10 passages supplémentaires favorisent la migration vers la queue de certaines impuretés directes. Par contre, nous ne constatons pas d'accumulation vraiment nette des impuretés inverses vers la tête comme nous l'avions observée après 10 passages à 5 mm/h (figure 7). Pour cette raison, les conditions expérimentales que nous avons adoptées sont les suivantes [20] : dix passages à 20 mm/h, changement de queue et dix nouveaux passages à 5 mm/h. Dans ces conditions, les impuretés inverses comme les impuretés directes sont éliminées de façon satisfaisante de la partie centrale de nos barreaux. En effet le métal a atteint sur les 3/4 du lingot une résistivité sensiblement constante et particulièrement faible, ce qui traduit une purification très efficace (figure 14).

Le fait de poursuivre le traitement, par un plus grand nombre de passages de zone, n'améliore pas sensiblement le profil des courbes de la variation de la résistivité le long des barreaux.

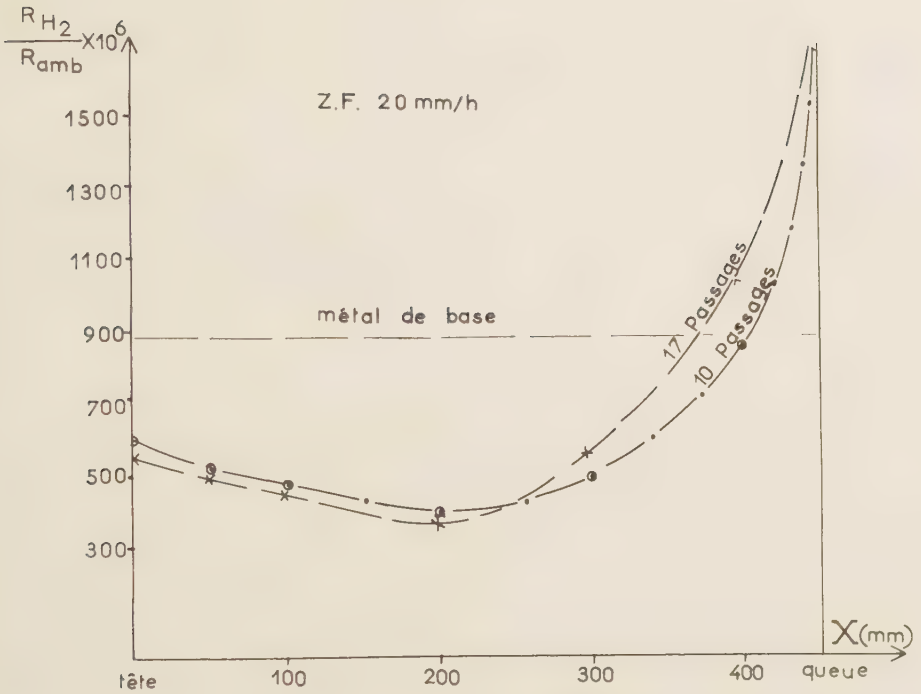


Figure 11 : Influence du nombre de passages de la zone fondue.

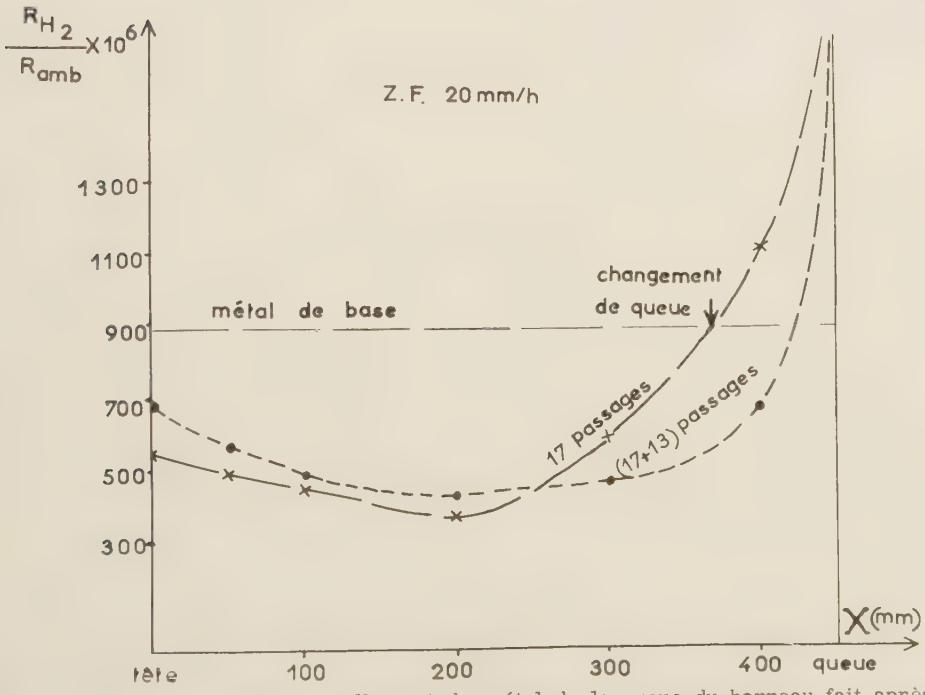


Figure 12 : Influence du renouvellement du métal de la queue du barreau fait après 17 passages avec du métal de départ.

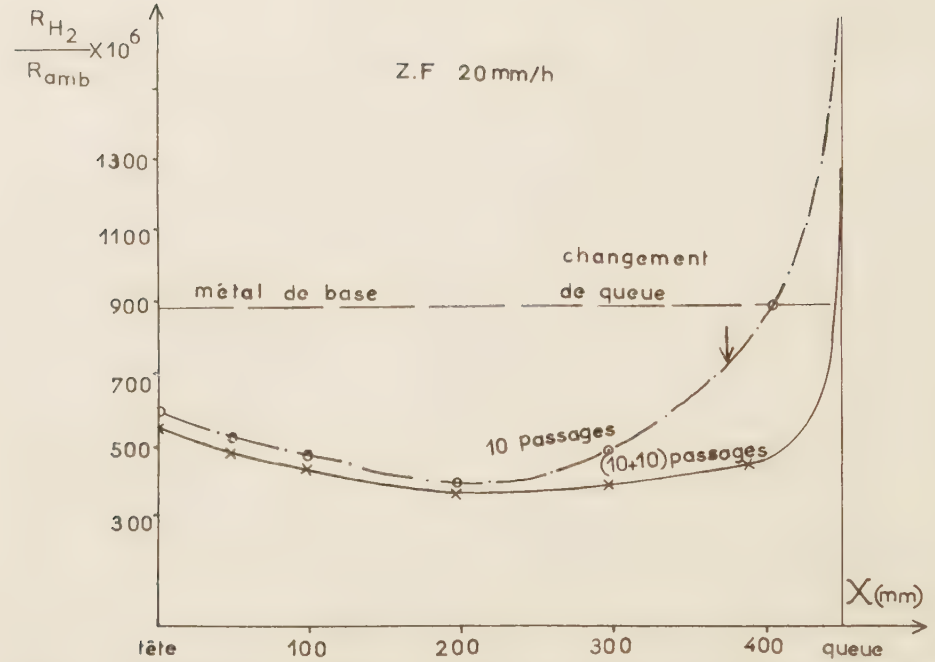


Figure 13 : Influence du renouvellement du métal de la queue fait après 10 passages avec du métal traité par zone fondue et contenant de faibles concentrations d'impuretés inverses.

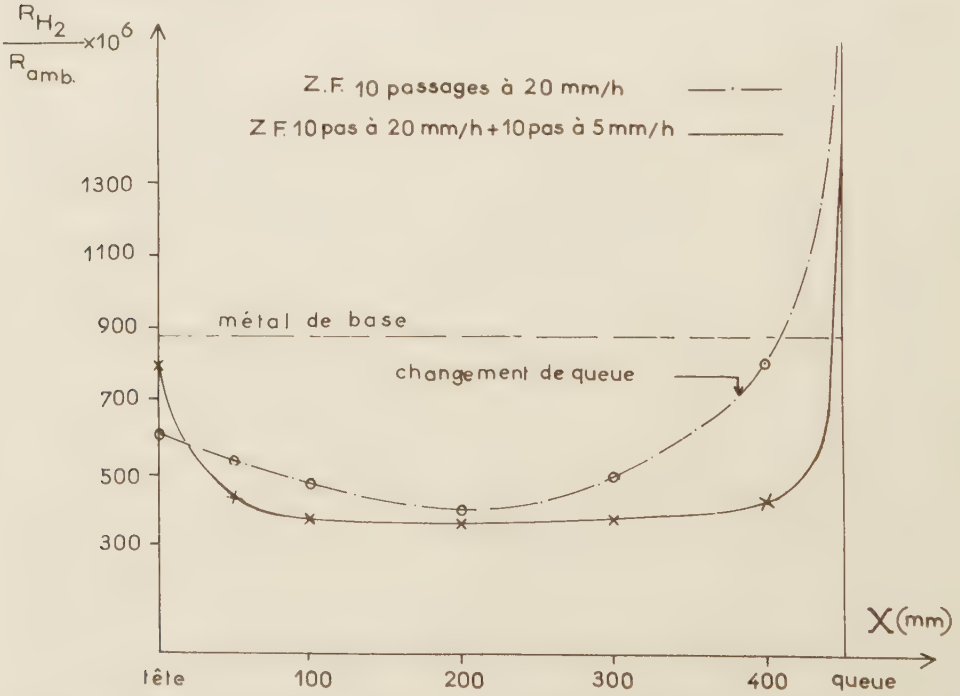


Figure 14 : Efficacité d'une purification par zone fondue associant un traitement de 10 passages de zone à 20 mm/h et un second traitement de 10 passages à 5 mm/h effectués après renouvellement du métal de queue.

CHAPITRE II

POSSIBILITÉS D'ÉLIMINATION DES IMPURETÉS DE L'ALUMINIUM CHOIX DU MÉTAL A PURIFIER PAR « ZONE FONDUE »

La méthode de la "Zone Fondue", appliquée aux aluminiums raffinés industriellement, permet d'obtenir une nouvelle purification. Cependant à partir de chaque qualité de métal nous atteignons un taux de pureté qui ne peut plus être dépassé en poursuivant ce mode de traitement. Cette limite de la purification est dûe à la présence dans le métal de départ de certaines impuretés pratiquement impossibles à éliminer par "zone fondue". Aussi nous nous sommes efforçés de préciser les possibilités d'élimination d'un grand nombre d'impuretés habituellement présentes dans l'aluminium. Pour cette étude nous avons utilisé les données théoriques déduites des diagrammes d'équilibre binaires et les données expérimentales provenant des analyses faites le long de nos différents barreaux.

La connaissance de ces possibilités d'élimination doit nous guider dans le choix du métal à purifier et des conditions de traitement. Nous pourrons ainsi obtenir, soit de l'aluminium très pur, soit des métaux contenant des impuretés sélectionnées dont les teneurs varient de façon continue de la tête à la queue des barreaux.

A - POSSIBILITE D'ELIMINATION DES IMPURETES DE L'ALUMINIUM

Nous avons vu au chapitre précédent que nous pouvions classer les impuretés en deux groupes : les directes et les inverses, suivant que leur coefficient de partage entre les phases solide et liquide du métal : ($K = C_s/C_L$) est inférieur ou supérieur à l'unité.

Nous avons relevé dans les tableaux I et II différentes indications concernant les diagrammes d'équilibre des alliages binaires de l'aluminium [21, 22, 23]. Les coefficients de partage théorique Ko, ont été déterminés d'après ces diagrammes dans le domaine des faibles concentrations en impuretés. Par ailleurs, au cours des passages de zone faits sous vide, certains de ces éléments étrangers sont susceptibles de s'éliminer également par distillation, aussi nous indiquons la température à laquelle leur pression de vapeur est égale à 1.10^{-3} torr.

Dans les tableaux III à VI nous avons représenté le coefficient d'élimination de chaque impureté par le rapport de ses concentrations en un point du barreau après et avant traitement : Cx/Co. Ces rapports ont été calculés pour les principales impuretés décelées par analyse par radioactivation. Les tableaux III et V sont relatifs aux analyses faites le long d'un barreau d'aluminium de double électrolyse ayant subi un traitement complet tel que nous l'avons défini au chapitre précédent (figure 14). Les tableaux IV et VI

sont relatifs aux analyses faites à 200 mm de la tête des barreaux obtenus après divers traitements de métaux de provenance différente.

1/ Impuretés directes K < I

Ce groupe renferme les impuretés qui sont habituellement prépondérantes dans les aluminiums industriels.

Argent

Après les dix premiers passages de zone faits à une vitesse de déplacement de 20 mm/h., l'accumulation de cet élément en queue est déjà très nette. Son élimination de la partie utile des lingots se poursuit au cours des dix passages suivants et après traitement complet sa teneur, même à 50 mm de la queue, est inférieure à la limite de détection ($0,001.10^{-6}$ en poids). Autant que l'on puisse en juger, la ségrégation de l'argent a lieu de façon satisfaisante bien que d'après certains auteurs [24] son coefficient de partage effectif (0,64) soit assez peu favorable.

Arsenic

L'élimination de cette impureté se fait non seulement par zone fondue mais également par vaporisation. En effet en queue la teneur en arsenic est très faible.

Cuivre

La migration de cet élément a surtout lieu au cours des dix premiers passages de zone. Cependant le changement de queue permet de déplacer l'équilibre établi pendant ce premier traitement et de poursuivre la purification. Pour les premiers passages, la vitesse de 20 mm/h. conduit à d'aussi bons résultats que celle de 5 mm/h. Par contre, à 60 mm/h. l'élimination est nettement moins bonne. La présence de cuivre dans l'aluminium à purifier par zone fondue est donc peu gênante, même en concentration relativement élevée : pour l'éliminer de la partie utile des barreaux il suffira d'effectuer les passages de zone à une vitesse voisine de 1 cm/h. et de renouveler le métal de queue dès que le gradient de la concentration en cuivre approche de la valeur d'équilibre.

Fer

La limite de détection de cet élément étant relativement élevée ($0,03.10^{-6}$ en poids) il n'est pas possible de préciser son coefficient d'élimination de la partie centrale de nos barreaux. Cependant son accumulation en queue laisse supposer un comportement très voisin de celui du cuivre.

Gallium

Après traitement complet la répartition du gallium le long du barreau est identique à celle du fer. Mais cette impureté ne migre bien que si la vitesse de déplacement de la zone liquide est très lente. Ainsi à 20 mm/h. l'élimination est deux fois moins bonne qu'à 5 mm/h. (tableau IV). Aussi certains auteurs [8] opérant à vitesse trop rapide ont-ils constaté une mauvaise élimination du gallium.

Manganèse

Comme le laisse prévoir son coefficient de partage théorique, cet élément s'élimine très mal quels que soient la vitesse et le nombre des passages de zone. L'hétérogénéité des résultats obtenus traduit également le peu d'effet de la zone fondue sur la répartition de cet élément le long de nos barreaux. Ces résultats sont en accord avec les calculs de Reiss [17] relatifs aux impuretés ayant un coefficient de partage voisin de l'unité ($0,9 \leqslant K \leqslant 1,1$). Pour ces éléments la répartition limite ne serait toujours pas atteinte après un millier de passages faits à vitesse très lente.

Sodium

Bien que son coefficient de partage théorique soit très favorable cette impureté s'élimine essentiellement par un autre processus que la fusion de zone. Les essais traceurs [13] que nous avons faits pour préciser ce mécanisme d'élimination montrent qu'au voisinage de la température de fusion de l'aluminium, le sodium ne distille pas, même sous un vide de 1.10^{-3} torr, mais se fixe en grande partie par oxydation préférentielle dans la pellicule d'alumine recouvrant le lingot. Pour l'extraire il faut enlever cette pellicule après chaque fusion sous vide. Dans la pratique, l'élimination du sodium n'offre aucune difficulté, le décapage de nos barreaux intervenant normalement après chaque série de dix passages de zone.

Antimoine

Pour cet élément également, l'élimination se fait en grande partie par distillation. Après traitement sa présence ne peut être décelée qu'en queue (limite de détection = $0,0001.10^{-6}$). Si l'on peut ainsi constater une certaine efficacité des passages de zone il n'est pas possible de préciser l'influence de la vitesse et du nombre de passages sur l'élimination de l'antimoine.

Scandium

C'est, avec le manganèse, une des impuretés directes les plus difficiles à déplacer par zone fondue. Le diagramme d'équilibre Aluminium-Scandium n'est pas connu mais l'on peut supposer que la solubilité du scandium est à peu près la même dans l'aluminium à l'état solide et liquide. Son coefficient de partage doit être compris entre 0,9 et 1. D'autres auteurs ont abouti à des conclusions analogues, notamment au moyen d'autoradiographies montrant une distribution homogène du scandium en queue des lingots et une absence totale de ségrégation [25].

Silicium

Le coefficient de partage théorique de cet élément est inférieur à celui du cuivre, mais pour les faibles concentrations son coefficient de partage effectif serait un peu moins favorable [26]. Par ailleurs, dans les conditions de traitement adoptées, nous n'avons jamais constaté de pollution caractérisée par les impuretés de nos creusets. Cependant il n'est pas exclu que le silicium présent dans le graphite diffuse peu à peu dans l'aluminium fondu et qu'un équilibre s'établisse ainsi entre la purification et la pollution. Si ces pollutions existent, elles doivent être très faibles car les teneurs de silicium en queue de nos barreaux ne sont pas exagérement élevées. Les résultats des dosages faits dans la première moitié de nos lingots devront être précisés par de nouvelles analyses. En effet les teneurs décelées sont du même ordre de grandeur que la limite de détection actuelle.

Thorium

L'élimination de cette impureté de la partie centrale des barreaux est satisfaisante même à vitesse rapide et pour un nombre restreint de passages (tableau IV).

Uranium

Dans nos conditions de traitement, l'élimination de l'uranium semble très efficace. Le gradient de concentration limite est beaucoup plus accentué que celui du cuivre ; en effet à 50 mm de la queue la teneur en uranium est mille fois plus faible que celle du métal de départ.

Zinc

Le zinc s'élimine par zone fondue mais cette élimination serait assez partielle sans distillation : son coefficient de partage théorique est voisin de 0,5 et le gradient de concentration limite atteint après traitement complet est relativement peu prononcé comme le traduit la faible accumulation en queue.

Métaux des Terres Rares

Tous ces éléments sont éliminés très facilement par zone fondue. Leur teneur globale dans nos métaux de départ est de l'ordre de 1.10^{-6}. Après dix passages de zone à 20 mm/h., leur détection ne peut plus être faite qu'en queue (somme des limites de détection = $0,01.10^{-6}$). Le gradient de concentration atteint en fin de traitement par l'ensemble de ces éléments est semblable à celui de l'uranium.

Eléments non décelés

- Les impuretés directes dosées mais dont la présence n'a pu être décelée dans nos métaux de départ sont :

L'or, le baryum, le bismuth, le calcium, le cadmium, le césium, le cobalt, le potassium, le mercure, le nickel, l'indium et le tellure. Pour toutes ces impuretés les coefficients de partage théorique permettent d'envisager une élimination satisfaisante de la première moitié de nos lingots. Pour certaines d'entre elles cette élimination pourra être facilitée par la distillation au cours des passages de zone faits sous vide.

Eléments non dosés par radioactivation

- Dans ce groupe nous distinguerons le plomb et le magnésium. D'après les coefficients de partage et les travaux de certains auteurs [27], l'élimination serait satisfaisante pour le plomb mais plus difficile pour le magnésium. On peut cependant espérer distiller une certaine partie de ce dernier élément au cours des passages de zone faits sous vide à moins qu'il reste fixé dans la pellicule d'alumine [28]. Dans ce cas le magnésium serait éliminé avec le sodium par le décapage des lingots après fusion.

2/ Impuretés inverses K > I

Toutes les impuretés inverses appartiennent aux groupes IVa, Va et VIa de la classification périodique des éléments (figure 15) et les différences de comportement entre elles sont beaucoup moins prononcées que dans le cas des impuretés directes.

COEFFICIENTS DE PARTAGE ÉVALUÉS D'APRÈS LES DIAGRAMMES BINAIRES

	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII			Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	0
1	^{1}H																	^{2}He
2	^{3}Li 0,3-0,7	^{4}Be 0,1-0,3											^{5}B <0,01	^{6}C <0,01	^{7}N	^{8}O	^{9}F	^{10}Ne
3	^{11}Na <0,01	^{12}Mg 0,5											^{13}Al	^{14}Si 0,1	^{15}P	^{16}S <0,01	^{17}Cl	^{18}A
4	^{19}K <0,01	^{20}Ca 0,08	^{21}Sc	^{22}Ti 1,5	^{23}V 3,7	^{24}Cr 2	^{25}Mn 0,7-0,9	^{26}Fe 0,03	^{27}Co 0,02	^{28}Ni 0,009	^{29}Cu 0,15	^{30}Zn 0,3-0,7	^{31}Ga 0,13	^{32}Ge 0,1	^{33}As	^{34}Se <0,01	^{35}Br	^{36}Kr
5	^{37}Rb <0,01	^{38}Sr	^{39}Y	^{40}Zr 2,5	^{41}Nb 1,6	^{42}Mo 2	^{43}Tc	^{44}Ru	^{45}Rh	^{46}Pd <0,01	^{47}Ag 0,2	^{48}Cd 0,07	^{49}In 0,01	^{50}Sn <0,001	^{51}Sb 0,1	^{52}Te <0,01	^{53}I	^{54}Xe
6	^{55}Cs <0,01	^{56}Ba <0,01	^{57}La <0,01	^{72}Hf	^{73}Ta 1,7	^{74}W 3	^{75}Re	^{76}Os	^{77}Ir	^{78}Pt <0,01	^{79}Au 0,18	^{80}Hg	^{81}Tl	^{82}Pb 0,13	^{83}Bi 0,06	^{84}Po	^{85}At	^{86}Rn
7	^{87}Fr	^{88}Ra	^{89}Ac	^{90}Th <0,08	^{91}Pa	^{92}U <0,1												

Figure 15 : Coefficients de partage évalués d'après les diagrammes binaires.

D'une manière générale toutes les impuretés inverses sont mal éliminées par zone fondue. Les courbes de variation de la résistivité électrique présentées au chapitre précédent, ont montré que la migration de ces éléments nécessitait des vitesses de déplacement très lentes (5 mm/h.) et un nombre minimum de passages de la zone liquide ($n \geq \frac{L}{l}$). Cependant, même dans ces conditions, leurs gradients de concentration le long des barreaux obtenus après traitement complet sont peu prononcés. Comme en outre ces impuretés sont peu volatiles, leur élimination ne pourra être que très partielle même après des traitements de longue durée.

3/ Conclusions

Dans les tableaux IV et VI nous pouvons constater la similitude des rapports de concentrations calculés pour des métaux différents ayant subi des traitements identiques (colonnes 3 et 6 et colonnes 5 et 7). La similitude de ces rapports traduit la reproductibilité de nos méthodes de purification.

Pour tous les éléments considérés nous ne constatons aucune anomalie de comportement : aucune impureté réputée directe se comporte comme une inverse ou réciproquement. A priori et dans le domaine de concentration où nous avons opéré, ces impuretés semblent s'éliminer séparément sans former de composés intermétalliques.

Les diagrammes d'équilibres binaires donnent des indications précieuses mais les coefficients théoriques Ko déterminés à partir de ces diagrammes n'auront qu'une valeur purement indicative. Au cours du déplacement de la zone fondue, les conditions réelles d'équilibre entre les phases solide et liquide ne font qu'approcher les conditions théoriques. En outre, il faudra

ajouter à l'élimination par ségrégation, l'élimination par évaporation et la diffusion à l'état solide au voisinage de la zone fondue. De nombreuses équations ont été proposées pour tenir compte de ces facteurs [29, 30] mais d'une part, les différents coefficients d'élimination intervenant dans ces équations ne peuvent être déduits que des résultats expérimentaux et d'autre part, ces équations ne sont valables que pour un traitement fait dans des conditions bien déterminées et assez simples : par exemple, il serait particulièrement ardu de mettre en équation l'influence d'un changement de queue.

Seule l'expérience fondée sur un grand nombre de résultats analytiques permet de connaître exactement le comportement de chaque impureté. On pourra ainsi sélectionner le métal de départ contenant le moins d'éléments pour lesquels la purification par "zone fondue" est difficile ou très partielle et lui appliquer le traitement le plus approprié à l'élimination des impuretés encore présentes.

B - CHOIX DE L'ALUMINIUM A PURIFIER PAR "ZONE FONDUE"

Jusqu'à ces dernières années, nous traitions par zone fondue des aluminiums de double électrolyse classique élaborés selon le procédé aux trois couches. Les échantillons A et B proviennent d'aluminiums particulièrement purs affinés par ce procédé. Récemment, nous avons pu disposer d'un métal (échantillon C) préparé par un nouveau procédé d'électrolyse en milieu organique [31]. L'électrolyte étant le complexe formé par le fluorure de sodium et par l'aluminium triéthyle [Naf, 2A1 $(C_2H_5)_3$] en solution dans le toluène [32]*.

Nous avons rassemblé dans le tableau VII les concentrations des impuretés principales de ces trois métaux de départ A, B et C que nous avons successivement utilisés.

Le métal C est non seulement d'une haute pureté, mais surtout il se caractérise par une teneur en scandium plus faible que celle des aluminiums de zone fondue obtenus à partir des métaux de double électrolyse classique. Les fortes teneurs en sodium et en zinc ne sont pas gênantes, en effet nous avons montré que ces impuretés pouvaient être éliminées facilement. Il nous a donc semblé intéressant de purifier le métal C par zone fondue et de comparer les résultats à ceux obtenus pour les deux aluminiums A et B soumis à un traitement identique [33].

La comparaison a été faite après 10 passages de zone à 20 mm/h et après traitement complet.

Après les 10 premiers passages les courbes de la figure 16 : $\rho_H = R_H / R_{amb} = f$ (position le long du barreau) montrent que le métal C permet d'obtenir l'aluminium de zone fondue le plus pur. En outre, dans la partie centrale du barreau, cet aluminium présente un rapport de résistivité ρ_H égal à 330.10^{-6}.

Cette valeur est inférieure à celles que nous obtenons avec les métaux de double électrolyse classique même après traitement complet. Par exemple, le métal A, pour lequel nous avons déterminé les meilleures conditions de

---

* Ce métal nous a été fourni par Monsieur Le Professeur Ginsberg que nous remercions vivement.

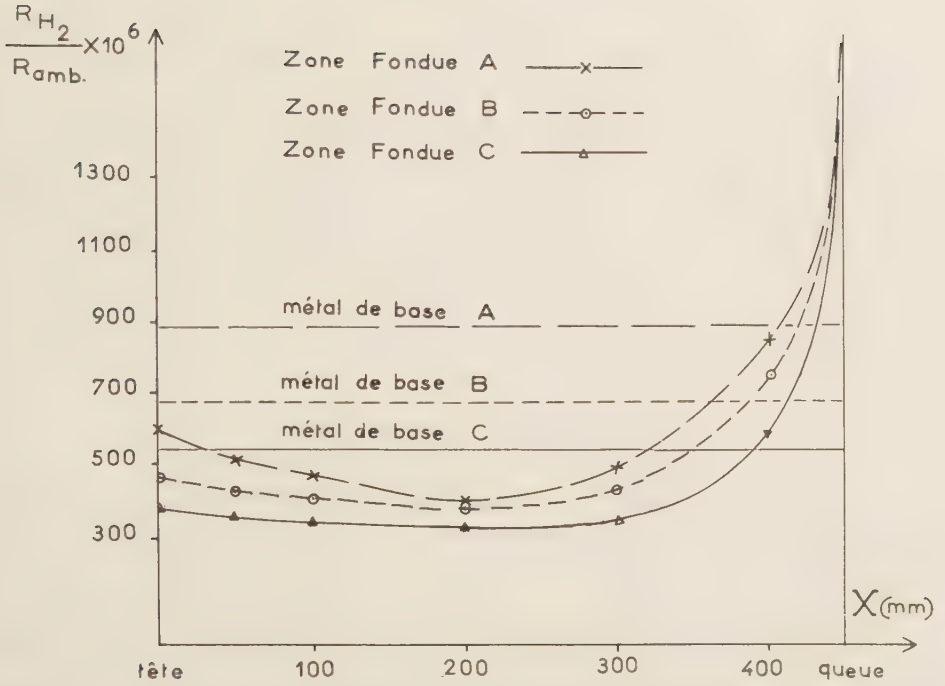


Figure 16 : Influence de la pureté et de la composition du métal de base sur la pureté de l'aluminium obtenu après 10 passages de zone à 20 mm/h.

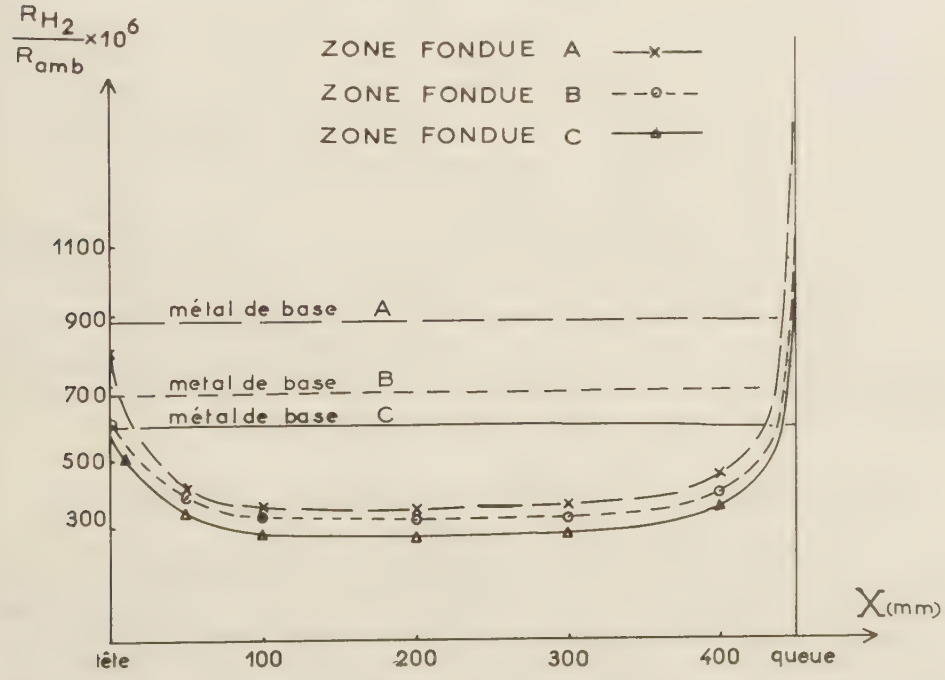


Figure 17 : Influence de la pureté et de la composition du métal de base sur la pureté de l'aluminium obtenu après traitement complet.

purification, ne nous a jamais permis d'obtenir un aluminium présentant un rapport de résistivité ρ_H inférieur à 370.10^{-6}.

Après traitement complet (figure 17) la courbe relative au métal C a la même forme que celles relatives aux métaux A et B mais elle est située nettement au-dessous, ce qui traduit une teneur globale en impuretés plus faible. On peut remarquer que si le métal C est plus pur que les métaux A et B, la différence de résistivité est plus grande entre les métaux A et B qu'entre les métaux B et C. Par contre, les courbes relatives aux aluminiums de zone fondue A et B présentent des paliers de résistivités voisines alors que la courbe relative au zone fondue C présente un palier de résistivité nettement plus faible. A 200 mm de la tête des barreaux nous avons ainsi trouvé sur des fils de 1 mm de diamètre :

- pour le zone fondue A : $\rho_H = 370.10^{-6}$
- pour le zone fondue B : $\rho_H = 345.10^{-6}$
- pour le zone fondue C : $\rho_H = 285.10^{-6}$

Ces résultats ont été confirmés par d'autres mesures faites à la température de l'hélium liquide sur des éprouvettes de 5 mm de diamètre [34] et ils sont en accord avec les résultats des analyses du tableau VIII.

Ainsi les éléments ayant un coefficient de partage défavorable influent peu en général sur la teneur globale en impuretés des aluminiums affinés industriellement et peuvent être considérés comme négligeables dans ces métaux. Par contre, après purification par zone fondue, ces éléments ne s'éliminant pratiquement pas, leur teneur initiale demeure inchangée et devient prépondérante. Ces teneurs fixeront le taux de pureté limite que l'on pourra espérer atteindre après traitement par zone fondue.

Les courbes de la figure 17 montrent que la remontée de la résistivité en tête des barreaux B et C est moins prononcée que pour le barreau A. Ceci s'explique par le fait que les métaux B et C contiennent moins d'impuretés inverses que le métal A. Pour ces aluminiums nous pouvons envisager un mode de purification plus rapide. A titre d'exemple nous avons effectué sur le métal B, 5 passages de zone fondue à 20 mm/h. suivis après changement de queue de 5 nouveaux passages à 20 mm/h.

Les résultats (figure 18) sont un peu moins bons que ceux obtenus après traitement classique, le palier étant beaucoup moins prononcé. Mais un prélèvement, fait à 200 mm de la tête d'un barreau ainsi purifié quatre fois plus rapidement, présente un rapport de résistivité R_{H2}/R_{amb} égal à 350.10^{-6} ce qui est très voisin de la valeur trouvée précédemment (345.10^{-6}) à la même distance de la tête d'un barreau de métal B après traitement complet. Le choix de l'aluminium à purifier a donc une importance primordiale pour obtenir le métal le plus pur par le traitement le plus simple.

C - PURIFICATION D'UN ALUMINIUM DE PREMIERE ELECTROLYSE

Les métaux de départ, que nous avons soigneusement sélectionnés, sont déjà très purs. Malgré la grande sensibilité des méthodes d'analyse utilisées les concentrations d'un grand nombre d'impuretés ne peuvent plus être décelées après traitement. Aussi pour préciser le comportement de ces impuretés, nous avons traité par zone fondue un aluminium moins pur que ceux utilisés habituellement. Nous avons choisi pour cela un aluminium de première électrolyse ayant une teneur globale en impuretés de l'ordre de 3 000 parties par million.

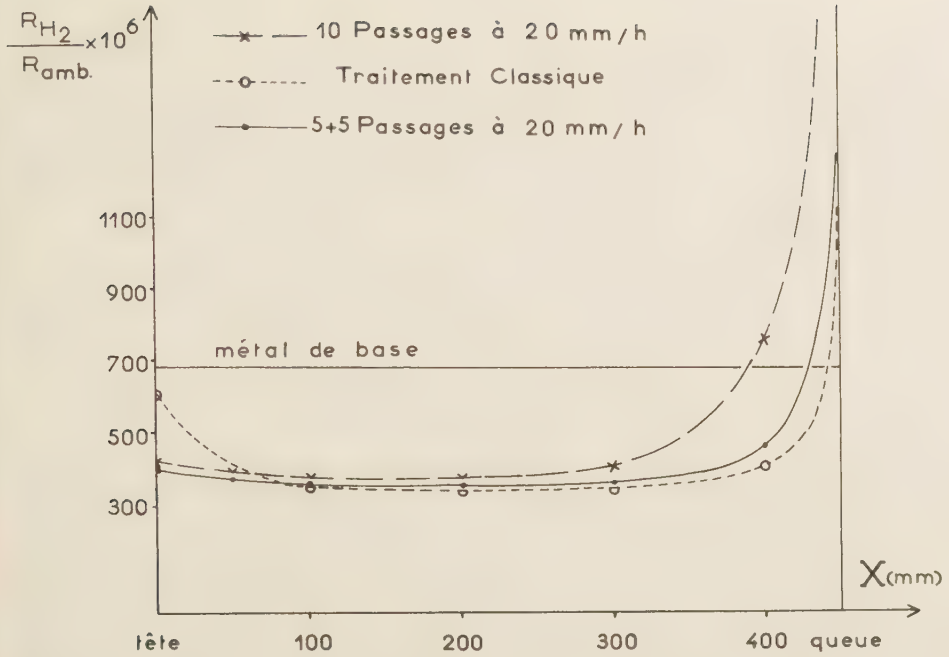


Figure 18 : Efficacité du traitement de purification "simplifiée" appliqué à un aluminium de double électrolyse (métal B).

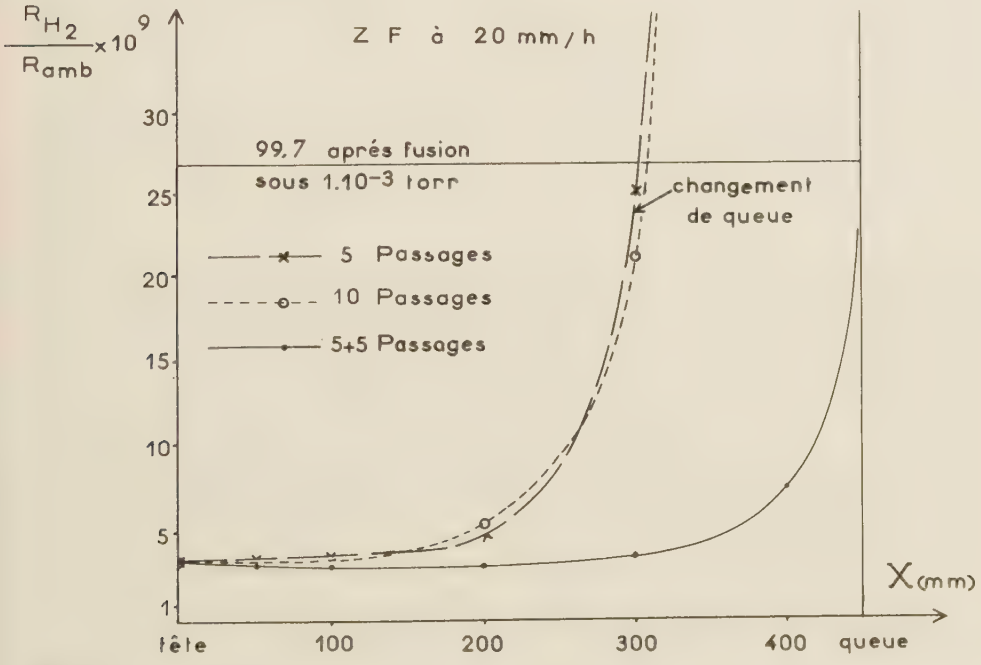


Figure 19 : Efficacité de la purification par zone fondue appliquée à un aluminium de première électrolyse.

Nous avons d'abord fait subir à ce métal deux traitements de 5 et 10 passages à 20 mm/h. Les courbes de variation de la résistivité électrique le long des deux lingots ainsi obtenus (figure 19) montrent qu'au bout de 5 passages de zone le gradient de concentration limite est à peu près atteint pour l'ensemble des impuretés directes. Quant aux impuretés inverses, leur migration passe inaperçue à cause de leur teneur relativement faible par rapport à la concentration globale en impuretés.

Nous avons purifié un troisième lingot en faisant 5 passages de zone à 20 mm/h., un changement de queue à 300 mm de la tête et 5 nouveaux passages à 20 mm/h. L'aluminium utilisé pour le changement de queue a été prélevé entre 150 et 300 mm de la tête d'un autre barreau ayant subi 5 passages de zone à 20 mm/h. Dans ces conditions nous obtenons un lingot largement purifié et nous pouvons admettre que pour ce métal de départ, la purification limite par zone fondue est atteinte (figure 19).

Les résultats d'analyse rassemblés dans le tableau IX nous montrent qu'après une simple fusion statique de trois heures sous un vide de 1.10^{-3} torr l'aluminium de première électrolyse est déjà grandement purifié. Un tel traitement permet non seulement l'élimination des impuretés volatiles telles que le sodium et le zinc, mais encore celles d'éléments peu volatils tels le fer, le cuivre, le chrome... Les analyses par radioactivation confirment ainsi celles faites qualitativement par spectrographie optique sur le dépôt recouvrant les parois de l'enceinte au cours de la fusion sous vide.

Après traitement par zone fondue, les teneurs en cuivre, fer, gallium, ont encore diminué ainsi que le montrent les analyses faites à 200 mm de la tête du barreau. Cet aluminium est d'une pureté globale meilleure que celle de l'aluminium de double électrolyse standard obtenu à partir du même métal de première électrolyse, mais surtout sa composition en impuretés est très différente de celle du métal industriel.

Nous avons pu constater au cours d'une étude annexe que l'aluminium de zone fondue ainsi obtenu avait des propriétés très intéressantes, notamment une résistance à la corrosion dans l'acide chlorhydrique distillé 6 N et une vitesse de recristallisation bien supérieures à celles que nous avons trouvé pour l'aluminium standard de double électrolyse.

Concurremment aux méthodes classiques de purification, il peut être avantageux de traiter par zone fondue des métaux moins purs que ceux utilisés habituellement lorsque l'on recherche la pureté finale la plus élevée. Connaissant les possibilités de déplacement des impuretés initialement présentes, on pourra préparer un métal ayant une composition en impuretés très particulière. De même, en traitant par zone fondue un aluminium déjà très pur auquel on aura ajouté un ou plusieurs éléments étrangers, on obtiendra un lingot le long duquel les concentrations en impuretés choisies varieront de façon continue. On disposera ainsi d'un métal particulièrement intéressant pour étudier l'influence de ces impuretés sur les propriétés de l'aluminium de haute pureté.

CHAPITRE III

MÉTHODES DE CONTROLE PAR MESURE DE LA RÉSISTIVITÉ ÉLECTRIQUE ET D'ANALYSE PAR RADIOACTIVATION

Au cours de cette étude, le contrôle de la pureté de nos échantillons a été fait par mesure de la résistivité électrique et analyse par radioactivation. Les mesures de résistivité sont d'une mise en oeuvre rapide et simple. Nous les avons utilisées pour déterminer comparativement l'efficacité des traitements par zone fondue, sur la redistribution de l'ensemble des impuretés le long de nos différents barreaux. Pour définir de façon précise le comportement spécifique de chaque impureté, ainsi que la pureté globale de nos aluminiums, nous avons profité des méthodes d'analyse par radioactivation mises au point au laboratoire de Vitry. Une soixantaine d'éléments a été dosée dans nos différents échantillons en les irradiant soit dans les neutrons thermiques, soit dans les photons γ de haute énergie soit dans les protons.

A - CONTROLE PAR MESURE DE LA RESISTIVITE ELECTRIQUE

Certaines propriétés physiques sont particulièrement sensibles aux traces ultimes d'impuretés. Parmi ces propriétés, la mesure de la résistivité électrique à basse température est une méthode de choix pour estimer la teneur globale en impuretés d'un métal.

D'après la règle de Matthiessen [35] la résistivité électrique d'un métal peut être représentée schématiquement par la somme de deux termes :

$$\rho = \rho_i + \rho_r$$

ρ_i : est la résistivité idéale dûe à la diffusion des électrons par suite de l'agitation thermique des atomes. Cette composante tend vers zéro quand la température tend vers le zéro absolu.

ρ_r : est la résistivité résiduelle dûe à la diffusion des électrons sur les imperfections du réseau : défauts d'empilement, défauts ponctuels, dislocations, présence d'impuretés.

Pour traduire l'influence des impuretés sur la résistivité, il faudra rendre prépondérant le terme dû aux défauts dont elles sont la cause, en réduisant le plus possible d'une part la résistivité idéale et d'autre part, la résistivité résiduelle dûe aux autres imperfections d'origine physique.

Les courbes établies par Caron [36], représentant la variation de la conductivité électrique de l'aluminium en fonction de la température de mesure, montrent que les différences dûes à la pureté des échantillons étudiés sont très faibles au-dessus de 77°K (température d'ébullition de l'azote liquide sous pression normale), mais nettement marquées à 20,4°K (température d'é-

bullition de l'hydrogène liquide sous pression normale). La température de Debye de l'aluminium étant relativement élevée (410°K) [37], il sera déjà possible de déceler l'influence des impuretés sur les valeurs de la résistivité mesurée à la température de l'hydrogène liquide. Mais pour les échantillons les plus purs, la résistivité résiduelle étant très faible, il est nécessaire de diminuer encore la résistivité idéale, aussi opère-t-on à la température de l'hélium liquide.

Méthode de mesure

On exprime la résistivité par le rapport de la résistance à la température de l'hélium liquide : R 4,2°K à la résistance à la température de référence, en général la température ambiante : (R_{amb}) -

$$\rho_{He} = \frac{R_{4,2^\circ K}}{R_{amb}}$$

De même on a représenté la résistivité à la température de l'hydrogène liquide par le rapport :

$$\rho_H = \frac{R_{20,4^\circ K}}{R_{amb}}$$

Cette méthode permet d'éviter les erreurs introduites par la détermination des dimensions des échantillons. Cependant, en toute rigueur, on mesure le rapport des résistances de l'éprouvette à deux températures et non le rapport des résistivités à ces températures.

On peut écrire :

$$\frac{R_{T_1}}{R_{T_2}} = \frac{\rho_{T_1}}{\rho_{T_2}} \cdot \frac{1}{1 + \alpha \frac{T_2}{T_1} (T_1 - T_2)}$$

$\alpha \frac{T_1}{T_2}$ représente le coefficient moyen de dilatation linéaire entre T_1 et T_2 ; $R\ T_1$, $R\ T_2$, ρ_{T_1}. ρ_{T_2} représentent respectivement les résistances et résistivités aux températures T_1 et T_2.

Dans nos conditions de mesure, le terme $\alpha \frac{T_1}{T_2} (T_1 - T_2)$ est négligeable . Aussi peut-on identifier le rapport des résistances à celui des résistivités.

$$\frac{R\ T_1}{R\ T_2} = \frac{\rho_{T_1}}{\rho_{T_2}}$$

Si l'on choisit comme référence la résistivité idéale de l'aluminium à 293°K, on aura :

$$\rho_H = \frac{\rho_{20,4^\circ K}}{\rho_{i\ 293^\circ K}} = \frac{Ma}{1 - Ma} \left(1 - \frac{\rho_{i\ 20,4^\circ K}}{\rho_{i\ 293^\circ K}}\right) \simeq \frac{Ma}{1 - Ma}$$

$$\text{où } Ma = \frac{R_{20,4^\circ K}}{R_{293^\circ K}}$$

Lorsque la mesure de référence est faite à la température d'ébullition de l'azote liquide, on aura :

$$\rho_H = K \cdot \frac{Mn}{1 - Mn} \quad \text{où :}$$

$$K = \frac{\rho_{i\ 77°K} - \rho_{i\ 20,4°K}}{\rho_{i\ 293°K}} \quad \text{et}$$

$$Mn = \frac{R_{20,4°K}}{R_{77°K}}$$

En fait la loi de Matthiessen n'est pas vérifiée, K n'est pas une constante et augmente lorsque la résistivité résiduelle augmente. Dimitrov dans son travail de thèse [38] a tracé la courbe de variation de K en fonction de Mn. Cette courbe permet de déduire la résistivité $\rho_H = \frac{R_{20,4°K}}{R_{293°K}}$ des mesures faites en utilisant la température d'ébullition de l'azote liquide comme température de référence.

Préparation des échantillons

Les éprouvettes de mesure se présentent sous la forme de fils obtenus au laminoir à gorges et décapés 5 minutes à 60°C par le réactif : H_3PO_4 70 % - H_2SO_4 25 % - HNO_3 5 %. On recuit ensuite ces fils 12 heures à 600°C pour éliminer le plus possible l'influence des défauts réticulaires.

Après recuit, nous obtenons des échantillons polycristallins. L'aluminium étant cubique faces centrées on peut admettre qu'il est électriquement isotrope et ne pas tenir compte de l'orientation du réseau par rapport à la direction du courant. Par contre, le métal doit être homogène et les impuretés en solution solide.

Le diamètre des fils a également une grande importance. En effet la résistivité électrique d'un métal est inversement proportionnelle au libre parcours moyen des électrons de conduction. Pour les échantillons les plus purs et à très basse température ce libre parcours devient très grand : de l'ordre du millimètre dans le cas de l'aluminium de zone fondue et à la température de l'hélium liquide [39].

Si le diamètre de l'échantillon est de cet ordre de grandeur, les chocs contre les parois de ce dernier limitent de façon sensible le libre parcours électronique, ce qui se traduit par un accroissement très net de la résistivité.

Cette remarque va déterminer le choix des dimensions de nos éprouvettes. Nos mesures de contrôle ($\rho_H = \frac{R_{20,4°K}}{R_{293°K}}$) ont été faites sur des fils de 1 mm de diamètre. Ces conditions opératoires furent choisies pour leur simplicité et leur rapidité d'emploi, ainsi que pour la faible quantité de métal requise. Par contre, pour les échantillons les plus purs la détermination de la résistivité résiduelle exigeant des mesures à la température de l'hélium liquide, nous avons utilisé des éprouvettes de 5 mm de diamètre.

Appareillage de mesure

Pour calculer la résistance d'un échantillon à une température choisie, on mesure l'intensité qui le traverse quand on applique à ses extrémités une différence de potentiel déterminée.

Le rapport de la résistivité à la température de mesure ρ_{T_1} à la résistivité à la température de référence ρ_{T_2} résulte du calcul suivant :

$$\frac{\rho_{T_1}}{\rho_{T_2}} = \frac{V_{T_1}}{V_{T_2}} \times \frac{I_{T_2}}{I_{T_1}}$$

Cette méthode présente l'avantage de reposer uniquement sur la loi d'Ohm.

L'appareillage mis en oeuvre n'est pas le même suivant que l'on fait des mesures de contrôle à la température d'ébullition de l'hydrogène liquide sur des fils de 1 mm de diamètre, ou la détermination de la résistivité résiduelle à la température de l'hélium liquide sur des éprouvettes de 5 mm de diamètre.

Dans le premier cas nous avons utilisé pour les mesures de différence de potentiel un amplificateur galvanométrique, du type Mac Donald [40]. Les intensités ont été lues sur un milliampèremètre de précision à plusieurs sensibilités.

Dans le second cas les mesures ont été faites en collaboration avec R. Reich. Les potentiels ont été déterminés à l'aide d'un amplificateur à rupteur dont la sortie était connectée à un galvanomètre muni d'un suiveur de spot. Les intensités ont été mesurées à l'aide d'un millivoltmètre branché sur une résistance étalon. La sensibilité de ce dispositif a permis de mesurer, pour nos éprouvettes d'aluminium, des résistances de l'ordre de $1.10^{-8}\,\Omega$.

Relation - résistivité - pureté

Dans un alliage binaire, la résistivité résiduelle augmente à peu près linéairement avec la concentration en soluté, pourvu que celui-ci reste en solution solide. Cependant, l'influence des différents éléments d'addition n'est pas la même et pour un métal contenant plusieurs impuretés la résistivité mesurée traduit leur effet global. Si l'on suppose que leur action est additive, c'est-à-dire que chaque impureté agit au sein du mélange de la même manière que si elle était seule, on peut exprimer la résistivité résiduelle d'un métal ne comportant aucun autre défaut physique par la formule :

$$R = \sum n_i \, \sigma_i$$

n_i : étant la fraction atomique d'une impureté i du métal

σ_i : le coefficient d'influence sur la résistivité d'un atome de cette impureté. Le coefficient σ_i dépend du diamètre atomique, de la configuration électronique et de la charge de l'élément étranger [41].

Pour les impuretés de l'aluminium, ces coefficients sont compris entre 0,1 et 8 microhm par atome pour cent [42], [43].

Il est tentant de relier les mesures de résistivité à la teneur globale en impuretés déterminée par analyse, c'est-à-dire d'identifier le terme

$\sum n_i \sigma_i$ au terme β. C où β est une constante représentant le coefficient d'influence moyen des impuretés présentes et C la concentration globale de ces impuretés.

En fait les relations de ce type : ($\rho = \beta.C$) ne peuvent être qu'indicatives, les valeurs de β variant en fonction de la composition en impuretés du métal dont on mesure la résistivité. Si par exemple nous considérons la courbe relative au traitement complet du métal de double électrolyse (figure 20), nous constatons que la valeur de la résistivité est la même à 50 mm de la tête qu'à 50 mm de la queue. Par contre d'après les résultats d'analyse dont nous disposons, la teneur globale en impuretés du premier prélèvement serait 6 fois plus faible que celle du second. En effet les impuretés inverses (groupe IIIa, IVa et Va de la classification périodique des éléments: figure 15) sont toutes des éléments de transition. De ce fait leurs coefficients d'influence sur la résistivité sont plus élevés que ceux des impuretés directes qui sont pour la plupart des éléments normaux [44].

La mesure de la résistivité électrique à basse température est donc une

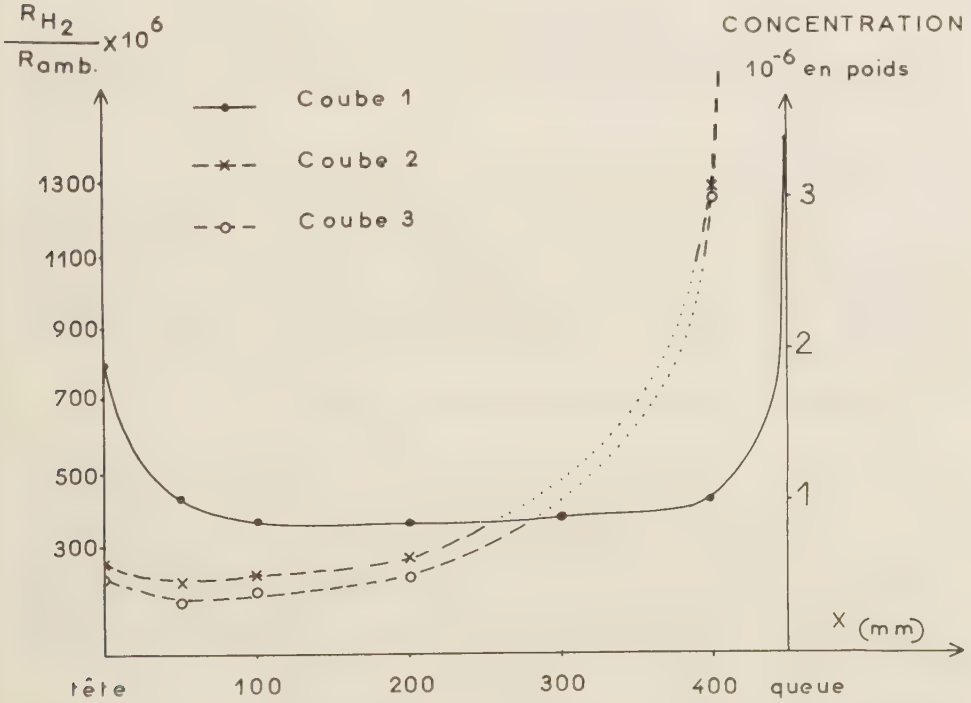


Figure 20 : Variation de la résistivité électrique et de la concentration globale en impuretés le long d'un barreau de zone fondue ayant subi un traitement complet de purification. La courbe I est relative à la variation de la résistivité électrique. Les courbes 2 et 3 ne sont qu'indicatives. En effet, elles ont été établies d'après les résultats des dosages d'une cinquantaine d'éléments : (Impuretés recherchées au cours de l'analyse systématique : tableau X, auxquelles nous avons ajouté le silicium, le sodium, l'uranium et le vanadium). La courbe 2 est relative à la somme des concentrations des impuretés décelées, à laquelle on a ajouté la somme des limites de détection des impuretés recherchées et non décelées. La courbe 3 ne concerne que les impuretés décelées. Entre 200 et 400 mm de la tête du barreau l'interpolation a été faite d'après le gradient des concentrations de plusieurs impuretés directes analysées tout au long du barreau.

méthode de contrôle rapide et très valable pour comparer l'efficacité de nos différents traitements de purification et classer entre eux les aluminiums de même origine. Mais il est toujours très délicat, lorsque l'on ne dispose pas d'une analyse complète, de déduire la teneur globale en impuretés d'un métal de la valeur de sa résistivité résiduelle.

B - ANALYSES PAR RADIOACTIVATION

Le principe de l'analyse consiste à séparer chimiquement les isotopes radioactifs créés pendant l'irradiation à partir des impuretés de l'échantillon. On compare ensuite leurs radioactivités à celles de substances étalons contenant chacune une quantité connue d'une impureté. Ces substances sont irradiées avec l'échantillon et la comparaison des radioactivités est effectuée dans les mêmes conditions. Pour doser les traces ultimes d'impuretés dans les métaux de haute pureté, cette méthode d'analyse présente les avantages suivants :

1/ La sélectivité

Le radioisotope d'un élément peut être identifié au moyen de plusieurs critères : les caractères analytiques de l'élément, la période de décroissance de la radioactivité, la nature et l'énergie du rayonnement émis par le radioisotope isolé.

2/ La sensibilité

Dans le cas de l'aluminium la limite de détection de la plupart des impuretés actuellement dosées est de 10^{-9}. Cette grande sensibilité permet d'effectuer les analyses sur des échantillons de 0,5 à 1 gramme, ce qui économise du métal. Il est également précieux, pour déterminer la répartition des impuretés le long d'un barreau de zone fondue, de pouvoir doser une quarantaine d'éléments sur un seul prélèvement de faible volume.

3/ Suppression des risques de pollution en cours d'analyse

C'est un des avantages principaux de cette méthode sur celles d'analyses classiques, y compris la spectrographie de masse.

Toutes les impuretés provenant du milieu ambiant : réactifs, récipients, enceinte n'interviennent pas dans le dosage puisque les mesures ne portent que sur les impuretés radioactives. En outre, avant de commencer l'analyse il est possible d'éliminer la pellicule d'oxyde recouvrant le métal. Dans le cas de l'aluminium ce décapage est indispensable, notamment pour le dosage des faibles teneurs en carbone, en oxygène et en azote.

4/ Emploi d'entraîneurs

L'addition d'entraîneurs inactifs après irradiation permet de réaliser les séparations chimiques dans les meilleures conditions en effectuant celles-ci sur des quantités convenables d'éléments (50 à 10 000 microgrammes). Ces séparations permettent de profiter complètement des critères nucléaires d'identification des radioisotopes et de bénéficier ainsi d'une sélectivité particulièrement précieuse pour les dosages de traces. Par ailleurs, la présence d'entraîneur diminue considérablement les pertes par absorption des radioisotopes. Enfin après les séparations chimiques, on peut déterminer

précisément le rendement de celles-ci en dosant la quantité d'entraineur restant.

METHODES DE DOSAGES UTILISEES

Les possibilités et les conditions de dosage sont fonction des caractéristiques nucléaires et chimiques des éléments recherchés. Pour doser le plus grand nombre possible des impuretés de l'aluminium, nous avons fait appel à plusieurs méthodes d'analyse.

I - Analyse faite aprés irradiation dans les neutrons thermiques

La capture d'un neutron thermique par un noyau atomique est la réaction nucléaire la plus simple et la plus probable aussi ce mode d'irradiation est actuellement le plus utilisé.

a) Analyse systématique

L'analyse systématique de l'aluminium, étudiée au laboratoire de Vitry dès 1950 [45], a fait depuis l'objet de nombreux perfectionnements [46, 47]. Actuellement cette méthode permet de doser quarante cinq impuretés de façon systématique dans nos aluminiums. L'analyse comprend cinq étapes successives.

1/ Irradiation de l'échantillon d'aluminium et des différents étalons. Cette irradiation est faite à la pile EL 3 de Saclay dans un flux de $1,3.10^{13}$ neutrons par centimètre carré, par seconde, durant une semaine.

Le tableau résume les différentes étapes du nouveau schéma d'analyse.

Irradiation-décapage-dissolution HCl 6N + 10 mg $HgCl_2$.
↓
Précipitation des sulfures en milieu chlorhydrique 4N à 6N
↓
Cristallisation de $AlCl_3$, $6H_2O$
↓
Extraction Fe-Ga-Tl (HCl 8N par l'éther)
↓
Extraction In (BrH 4N par l'éther)
↓
Extraction Zr-Pa (NO_3H 2N TTA dans le xylène)
↓
Extraction Sc (milieu chlorhydrique pH 1,5 TTA dans le benzène)
↓
Extraction du Cr (HCl N méthylisobutylcétone)
↓
Extraction Ni-Co-Cd ⟶ Séparation sur résine anionique Dowex 1 (pH 0,5-I-DDTC $CHCl_3$) ⟶ HCl 12N Ni ; HCl 4N Co ; H_2O - Cd
↓
Extraction Mn-Zn ⟶ Séparation sur résine anionique Dowex 1 (pH 8 DDTC $CHCl_3$) ⟶ HCl 6N Mn ; H_2O - Zn
↓
Séparation sur résine cationique Dowex 50 ⟶ $ClNH_4$ ⟶ Na-K-Rb-Cs ⟶ Séparation sur Dowex 50 HCl 0,1N ; αHIB 0,48 M pH 4,15 ⟶ TR ⟶ Séparation sur Dowex 50, lactate d'ammonium pH 3,2 à 5,6 ; αHIB 0,8M pH 4,15 ⟶ Ca ; αHIB 1M pH 5 ⟶ Sr ; HCl 6N ⟶ Ba

Figure 21 : Schéma des séparations chimiques successives effectuées au cours de l'analyse systématique de l'aluminium (47). TTA - Thenoyltrifluoroacétone ; DDTC Diéthyldithiocarbamate de sodium ; αHIB - Alphahydroxyisobutyrate d'ammonium.

2/ Décapage par la soude et le bain acide : H_3PO_4 70 % H_2SO_4 25 %, HNO_3 5 % - pesée et dissolution de l'échantillon dans l'acide HCl 6 N.

3/ Séparations chimiques : comme en analyse classique les impuretés sont séparées en groupe puis isolées. L'emploi des méthodes de chromatographie sur résine et d'extraction par solvant organique permettent des séparations simples et rapides. La figure 21 résume les différentes opérations chimiques qui sont réalisées actuellement en dix heures par le personnel du service d'analyse du Laboratoire et plus particulièrement par Mme A. Lesbats et M. N. Deschamps.

4/ Comparaison des radioactivités des impuretés isolées à celles des étalons dans les mêmes conditions de mesure.

5/ Contrôle de la pureté radiochimique des éléments isolés au moyen de leur période de décroissance et de l'énergie du rayonnement émis.

Nous avons rassemblé dans le tableau X les caractéristiques radioactives des impuretés recherchées en analyse systématique ainsi que leurs limites de détection réellement obtenues. Pour certains radioisotopes de courte période, ces limites pourraient être meilleures en utilisant un schéma d'analyse spécialement conçu pour leur détection.

b) Analyses faites sur prises séparées

Certaines impuretés ne peuvent pas être dosées avec une sensibilité suffisante au cours de l'analyse systématique. C'est le cas des radioisotopes de courtes périodes et des éléments nécessitant des conditions d'irradiation ou des séparations chimiques particulières (tableau XI page 74).

1/ Dosage des radioisotopes de courte période

Le grand nombre des séparations chimiques successives de l'analyse systématique nécessite un certain temps et le dosage sensible d'une impureté ne pourra être fait que si la décroissance de sa radioactivité n'est pas trop rapide. Dans la pratique il faut que la période soit supérieure à 2 heures 30, (en effet dans ce cas, au bout de dix heures la radioactivité et donc la sensibilité de détection auront diminué d'un facteur 16).

Pour les radioisotopes de courte période, l'analyse est faite sur prise séparée de façon à obtenir leur purification radiochimique le plus rapidement possible après irradiation. Dans certains cas particuliers, par exemple pour le dosage du vanadium 52 qui a une période de 3,76 minutes, une partie des séparations chimiques devra même être effectuée avant irradiation [48]. Le rendement des opérations chimiques est tributaire de la rapidité de leur exécution, mais il est toujours possible de le déterminer avec précision au moyen d'un dosage fait sur l'entraîneur. Ce dosage pourra être, soit un dosage classique, soit un dosage fait sur un radioisotope de période plus longue ajouté à l'entraîneur.

2/ Radioisotopes nécessitant des conditions d'irradiation particulières

Dans un réacteur nucléaire il n'est pratiquement pas possible de trouver une position où il n'y ait pas de neutrons rapides. Ceux-ci peuvent créer des réactions gênantes.

Ainsi ils produisent à partir de l'aluminium, par la réaction : $^{27}_{13}AL\ (n,\alpha)\ ^{24}_{11}Na$, le même radioisotope que les neutrons thermiques sur le sodium : $^{23}_{11}Na\ (n,\gamma)\ ^{24}_{11}Na$. Dans ces conditions il n'est pas possible de doser directement le

sodium présent dans l'aluminium à des teneurs inférieures à 0,2 p.p.m. Pour déterminer avec plus de précision les teneurs en sodium de nos aluminiums, il faut adopter des conditions d'irradiation particulières. La méthode appliquée [49] consiste à faire deux irradiations simultanées de deux prélèvements de l'échantillon avec les étalons sodium dans le même flux de neutrons. L'un des échantillons et son étalon sont enveloppés dans une feuille de cadmium de 1 mm d'épaisseur qui arrête les neutrons thermiques (flux de neutrons thermiques extérieurs / flux de neutrons thermiques intérieurs $\geqslant 10^6$) sans absorber les neutrons rapides. On peut ainsi évaluer de façon précise la quantité de sodium 24 créé par la réaction n, α. Plus cette quantité sera faible, plus la sensibilité de détection sera grande. La sensibilité de détection de $0,01.10^{-6}$ a été obtenue [13] en irradiant nos échantillons à la pile EL 3 dans des positions où la proportion de neutrons rapides est très faible mais où l'intensité du flux de neutrons thermiques est assez élevée (3.10^{12} neutrons thermiques par centimètre carré par seconde).

3/ Radioisotopes nécessitant des séparations chimiques particulières

Pratiquement il n'est pas possible d'isoler au cours d'une même analyse tous les radioisotopes créés par irradiation. Pour doser avec précision certains éléments, on est obligé d'adopter un schéma analytique spécialement conçu pour obtenir leurs isotopes radiochimiquement purs. Ainsi le dosage très sensible de l'uranium par le neptunium 239 doit être fait sur prise séparée [50]. Le soufre, le phosphore et le silicium sont également dosés sur prises séparées [51] [52].

II - Analyses faites apres irradiation dans les photons γ de haute énergie (10 MeV $\leqslant$ E $\leqslant$ 30 Mev).

Les neutrons thermiques ne produisent pas toujours des radioisotopes ayant des périodes suffisamment longues ou des activités assez fortes pour permettre le dosage sensible de tous les éléments. Le grand pouvoir pénétrant des photons γ dans la matière, rend ce mode d'irradiation très utile pour compléter les analyses faites après irradiation dans les neutrons thermiques.

Actuellement le carbone, l'azote et le fluor sont dosés dans l'aluminium de cette façon [53] Tableau XII. Au cas de l'irradiation on produit également le $^{27}_{12}Mg^*$ et le $^{24}_{11}Na^*$ de périodes 9, 5 minutes et 15 heures, créés par les réactions : $^{27}_{13}Al$ (n, p) $^{27}_{12}Mg^*$ et $^{27}_{13}Al$ (n, α) $^{24}_{11}Na^*$ ce qui rend obligatoire la séparation des radioisotopes à doser. Les méthodes de comptage de coïncidence permettent des dosages assez sensibles, les risques d'erreurs dûs aux autres radioisotopes n'émettant pas de β^+ sont ainsi éliminés.

A titre d'exemple, nous décrivons le dosage du carbone, auquel nous avons plus particulièrement participé en collaboration avec Renucci.

Dosage du carbone

Le radioisotope $^{11}_{6}C^*$ ayant une période de 20,5 minutes, on peut envisager de faire une séparation chimique rapide après irradiation. L'échantillon de 1 gramme est décapé soigneusement (l'épaisseur enlevée est de quelques dixièmes de millimètre sur chaque face), et laminé en fines bandes. Le carbone est extrait sous forme de CO_2 par combustion dans un courant d'oxygène. Cette combustion est facilitée en entourant l'échantillon de fer carbonyle. La chaleur nécessaire à l'amorçage de la combustion est fournie par induction de courant haute fréquence.

Le gaz carbonique dégagé est entrainé par le courant d'oxygène dans une série de barboteurs contenant de la soude concentrée. Quatre barboteurs sont nécessaires pour absorber tout le gaz carbonique mais on peut envisager de remplacer la soude par un absorbant plus efficace, par exemple de l'amiante sodée. La mesure de la radioactivité contenue dans les solutions de soude est faite aussitôt par comptage en coïncidence des photons γ d'annihilation des β^+.

Des essais traceurs réalisés en dosant après irradiation du carbure d'aluminium, nous ont permis d'évaluer le rendement de la méthode à 98 %. Le temps total nécessaire pour effectuer cette analyse n'excède pas 30 minutes, soit une période et demie après irradiation. La sensibilité actuelle de détection pour une irradiation de 20 minutes dans un flux de 27 MeV est de $0,2.10^{-6}$ en poids. Cette sensibilité pourrait être nettement améliorée par de meilleures conditions opératoires, notamment des temps d'irradiation plus longs. Nous avons également constaté que les défauts de focalisation du faisceau d'électrons sur la cible de platine pouvaient rendre l'étalonnage très aléatoire : dans certains cas l'erreur atteint 100 %.

En conclusion, les méthodes de dosage après irradiation dans les photons γ de haute énergie, sont particulièrement précieuses pour le dosage du carbone et de l'azote présents dans l'aluminium. Pour ces impuretés les risques de pollution dûs à la pellicule d'alumine sont énormes et seule l'analyse par radioactivation permet de s'affranchir totalement de ce risque. En effet les échantillons peuvent être décapés, autant qu'il est nécessaire, entre l'irradiation et l'analyse.

L'emploi d'entraîneurs inactifs améliore considérablement le rendement des opérations chimiques. Dans le cas du dosage du carbone par exemple, l'addition de fer carbonyle rend non seulement la combustion totale mais apporte également du CO_2 inactif en grande quantité, ce qui réduit les risques de perte en CO_2 actif par absorption.

Une étude récente faite par Schweikert [54], permet d'envisager l'extension de cette méthode d'irradiation aux dosages d'éléments non encore analysés tels par exemple : le titane et le niobium, impuretés particulièrement intéressantes dans le cadre de cette étude car elles ont un coefficient de partage théorique supérieur à l'unité.

CHAPITRE IV

PURETÉ ET PROPRIÉTÉS DU NOUVEL ALUMINIUM DE ZONE FONDUE

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons rassemblé les résultats de quelques unes des analyses faites sur l'aluminium aux différents stades de sa purification. Ces résultats nous permettent de comparer la composition en impuretés résiduelles de métaux affinés par différentes méthodes.

Les recherches décrites dans la deuxième partie ont pour but de déterminer dans quelle mesure des teneurs globales en impuretés de l'ordre de la partie par million ont encore une influence sur les propriétés du métal. Nous avons étudié plus particulièrement deux d'entre elles : la recristallisation après déformation à basse température et la résistivité électrique résiduelle.

A - PURETE DE L'ALUMINIUM DE ZONE FONDUE

La mesure de la résistivité électrique résiduelle permet d'estimer comparativement le degré de purification atteint mais seule l'analyse de tous les éléments étrangers peut définir la pureté globale du métal. De plus, les impuretés ont des influences spécifiques sur les différentes propriétés du métal. Il est donc très important de connaître avec précision la concentration de chaque élément étranger encore présent dans l'aluminium de zone fondue. Nous avons rassemblé dans la figure 22 les sensibilités de tous les dosages effectués. Pour ces nombreux dosages nous avons fait appel à plusieurs méthodes d'analyse aussi nous classerons les résultats obtenus en quatre groupes.

1/ Impuretés recherchées et dosées systématiquement par radioactivation dans tous nos échantillons

En général les impuretés prépondérantes des aluminiums industriels que nous avons utilisés comme métaux de départ et les impuretés pour lesquelles on peut présumer une mauvaise élimination par zone fondue (scandium, manganèse et la plupart des impuretés inverses) ont été dosées systématiquement dans tous nos échantillons (tableau X). Ainsi quarante cinq éléments, parmi lesquels figurent les principales impuretés de l'aluminium de zone fondue, ont été dosés avec précision aux différents stades de sa purification.

LIMITES DE DETECTION EFFECTIVEMENT OBTENUES

	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa		VIII		Ib	II b	III b	IV b	V b	VI b	VII b	O
1	1 H																	2 He
2	3 Li 0,01	4 Be											5 B 0,1	6 C 0,2	7 N 0,2	8 O 1 à 10	9 F 0,1	10 Ne
3	11 Na 0,01	12 Mg 0,3											13 Al	14 Si 0,03	15 P 0,02	16 S 0,05	17 Cl 0,02	18 A
4	19 K 0,002	20 Ca 0,01	21 Sc 0,0001	22 Ti C.A.	23 V 0,02	24 Cr 0,001	25 Mn 0,0001	26 Fe 0,03	27 Co 0,001	28 Ni 0,01	29 Cu 0,0001	30 Zn 0,0001	31 Ga 0,0001	32 Ge C.S.	33 As 0,00001	34 Se 0,0001	35 Br 0,01	36 Kr
5	37 Rb 0,005	38 Sr 0,01	39 Y 0,001	40 Zr 0,01	41 Nb C.S.	42 Mo 0,001	43 Tc * –	44 Ru C.A.	45 Rh C.S.	46 Pd 0,0001	47 Ag 0,001	48 Cd 0,0001	49 In 0,001	50 Sr C.S.	51 Sb 0,00001	52 Te 0,0001	53 I 0,01	54 Xe
6	55 Cs 0,0001	56 Ba 0,001	57-71 ΣTR < 0,06	72 Hf 0,0001	73 Ta C.A.	74 W 0,0001	75 Re C.A.	76 Os C.A.	77 Ir C.A.	78 Pt C.A.	79 Au 0,00001	80 Hg 0,0001	81 Tl C.S.	82 Pb C.S.	83 Bi 0,002	84 * Po –	85 * At –	86 * Rn –
7	87 * Fr –	88 * Ra –	89 * Ac –	90 Th 0,001	91 * Pa –	92 U 0,0001												

Figure 22 : Limites de détection effectivement obtenues (les limites de détection sont exprimées en 10^{-6} en poids. C.A. Eléments pour lesquels nous disposons de contrôle par radioactivation. C.S. Elements pour lesquels nous disposons de contrôle par spectrographie de masse à étincelle. (*) Eléments ne comprenant que des isotopes radioactifs de très forte activité spécifique, ce qui permet de les détecter avec une très grande sensibilité ($\geq 0,001$).

2/ Impuretés dosées par radioactivation sur quelques échantillons caractéristiques

Ces impuretés sont celles dosées sur prises séparées (tableaux XI et XII). Pour ces éléments, nous disposons d'un nombre d'analyses plus réduit que pour les impuretés du groupe précédent mais néanmoins suffisant pour déterminer leurs possibilités d'élimination par zone fondue et connaître leur teneur dans nos métaux avant et après purification.

3/ Impuretés dosées par d'autres méthodes

Pour certaines impuretés pour lesquelles la méthode d'analyse par radioactivation manque de sensibilité, nous avons pu bénéficier de quelques dosages faits par d'autres méthodes. Les dosages de bore et de lithium ont été effectués par M. Chemla et Mme Perié par dilution isotopique [55]. M. Rosset a également dosé le lithium dans quelques échantillons par la même méthode. Le dosage du magnésium a été fait par spectrographie optique par Mme Blouri [51] et M. Delarue a bien voulu doser le plomb par chronoampérométrie linéaire dans un échantillon d'aluminium de double électrolyse [56].

Par ailleurs, certains échantillons analysés par radioactivation ont été également dosés par MM. Bourguillot et Cornu par spectrographie de masse à étincelles (source d'échantillon solide) [57]. Les résultats fournis par cette derniere méthode accusent actuellement une dispersion plus importante que ceux obtenus par radioactivation sur des échantillons identiques. Une étude

est actuellement en cours pour déterminer l'origine de ces divergences. L'analyse de l'aluminium de haute pureté par deux méthodes, aussi sensibles mais également aussi différentes, devrait permettre de préciser non seulement la teneur globale en impuretés de nos échantillons mais encore la façon dont les atomes étrangers sont répartis du sein du métal qu'ils polluent.

En effet la spectrographie de masse à étincelles consomme environ 1 mg de métal par analyse, cette méthode est donc plus ponctuelle que l'analyse par radioactivation qui est effectuée en général sur 1 g d'aluminium*.

4/ Impuretés non dosées

Dans ce groupe, il convient de distinguer les impuretés pour lesquelles des teneurs supérieures à $0,1.10^{-6}$ seraient détectées par radioactivation au cours de l'analyse systématique, ce qui est notamment le cas des métaux de la mine du platine : ruthénium, rhénium, osmium, iridium, platine, à l'exception du rhodium qui ne donne qu'un isotope de période très courte (4,4 minutes). Après irradiation dans les neutrons thermiques les caractéristiques des radioisotopes de ces éléments permettent d'envisager des limites de détection théorique comprises entre 10^{-8} et 10^{-12} en poids.

Nous avons contrôlé la radioactivité naturelle de l'aluminium. Les résultats de ces contrôles excluent la présence de tous les éléments ne comprenant que des isotopes radioactifs naturels de très forte activité spécifique. Seuls dans cette catégorie le thorium et l'uranium ont une période très longue (respectivement $1,39.10^{10}$ ans et $4,5.10^{9}$ ans) et ne peuvent pas être détectés de la sorte à de faibles teneurs. Mais ces deux éléments sont dosés avec une grande sensibilité après irradiation dans les neutrons thermiques (figure 22).

Ainsi sur les quatre vingt onze éléments considérés, seul un très petit nombre échappe aux contrôles analytiques dont nous disposons actuellement. Le plus important de ces éléments est l'hydrogène. Nous savons que ses teneurs dans l'aluminium industriel de double électrolyse sont de l'ordre de 10^{-6} en poids [58] et on peut espérer en éliminer une grande partie soit par dégazage, soit au cours des passages de zone, l'hydrogène étant plus soluble dans l'aluminium à l'état liquide qu'à l'état solide. Un processus d'élimination semblable peut être envisagé pour les gaz rares. Il serait d'ailleurs possible de doser ces derniers très précisément après irradiation dans les neutrons thermiques [59].

Cas de l'oxygène

Il convient de distinguer à part le cas de l'oxygène ; en effet, cet élément peut être dosé dans l'aluminium par plusieurs méthodes radiochimiques qui seules permettent de s'affranchir de tous les risques d'erreur dûs à la pellicule d'alumine. Malheureusement ces méthodes font appel à des conditions d'irradiation particulières (protons, particules α et hélions) et nous ne disposons que de quelques résultats expérimentaux. Actuellement, il ne nous est pas possible de préciser les teneurs en oxygène de l'aluminium. Néanmoins, d'après ces premiers résultats, il semblerait que l'oxygène soit présent dans l'aluminium sous forme de précipités répartis de façon hétérogène au sein du métal.

---

* Nous remercions vivement tous les chercheurs cités pour les dosages qu'ils ont bien voulu faire sur nos métaux.

Cette hypothèse est renforcée par le fait que les teneurs seraient plus fortes et plus hétérogènes dans le métal de zone fondue, obtenu à partir de l'aluminium d'électrolyse en milieu organique, que dans nos autres métaux. En effet, avant fusion ce métal se présente sous forme de dépot électrolytique très divisé et il est difficile d'obtenir un lingot homogène en le refondant. Aussi n'est-il pas exclu que des précipités d'alumine très petits subsistent encore au sein de nos lingots. Ces précipités pourraient alors retenir un certain nombre d'impuretés et empêcher ainsi leur élimination par zone fondue, tout en rendant leur détection impossible par mesure de la résistivité électrique résiduelle. En effet seules les impuretés en solution solide peuvent accroitre la résistivité électrique mesurée.

Si la présence de micro précipités d'oxygène est confirmée, il sera nécessaire d'effectuer un traitement préalable spécialement adapté à leur élimination. Toutefois, de telles opérations faites sur le métal liquide compliquent notablement les traitements de purification tout en augmentant les risques de pollutions. Aussi ne les utiliserons-nous que si elles sont indispensables, c'est ce que les analyses doivent permettre de préciser.

Résultats des analyses

Nous avons rassemblé dans le tableau XIII page 75 les résultats des dosages faits sur cinq aluminiums de provenance et de pureté très différentes. Les impuretés principales de ces métaux ne sont pas les mêmes : l'aluminium de première électrolyse se distingue par ses fortes teneurs en cuivre, en gallium, en zinc, en silicium et surtout en fer. L'aluminium de deuxième électrolyse que nous avons sélectionné (métal A) est particulièrement pur dans sa catégorie. Ses impuretés dominantes sont le cuivre, le fer et le silicium dont les teneurs dépassent la partie par million en poids. Après traitement par zone fondue ces éléments sont éliminés et la teneur en scandium, inchangée depuis le métal de première électrolyse, devient prépondérante.

Par ailleurs en purifiant par électrolyse en milieu organique [32] un aluminium de double électrolyse semblable à celui dont nous donnons l'analyse, H. Ginsberg a obtenu un métal très pur. Ses teneurs en zinc et en sodium sont relativement élevées mais sa teneur en scandium est remarquablement faible. De ce fait, après traitement par zone fondue nous avons obtenu un aluminium encore plus pur que les précédents. Il est très délicat de chiffrer la teneur globale en impuretés présentes en quantités aussi faibles. Malgré la grande sensibilité des méthodes d'analyses dont nous avons pu bénéficier, la somme des limites de détection des impuretés non décelées est largement supérieure à la somme des teneurs des éléments effectivement dosés. Par exemple, pour le métal de zone fondue C, la somme des concentrations des impuretés détectées est égale à $0,06.10^{-6}$, mais la somme des limites de détection de toutes les impuretés recherchées et non décelées est supérieure à 1.10^{-6}. Néanmoins, il est certain que le métal que nous avons obtenu est particulièrement pur et que la méthode de la zone fondue convient parfaitement à la purification finale de l'aluminium. En effet, nous avons vu que cette méthode est très efficace pour éliminer les impuretés prépondérantes des aluminiums déjà très purs obtenus par les autres procédés de purification.

B - RECRISTALLISATION DE L'ALUMINIUM DE ZONE FONDUE

Il est bien connu, depuis de nombreuses années, qu'une faible quantité d'impuretés peut avoir une influence importante sur la recristallisation des métaux raffinés industriellement [60].

Des travaux plus récents [38] [61] ont mis en évidence le rôle spécifique de quelques éléments d'addition sur l'élimination des défauts réticulaires créés à basse température dans l'aluminium très pur. Pour notre part, nous avons voulu préciser dans quelles conditions les traces d'impuretés encore présentes dans l'aluminium de zone fondue pouvaient influencer la cinétique de sa recristallisation.

1/ Conditions expérimentales

Pour que les résultats de nos essais soient comparables aux travaux antérieurs faits au laboratoire, nous avons adopté les conditions d'écrouissage, de recuit et d'observation à basse température qui y sont couramment utilisées [38].

Les échantillons de zone fondue sont écrouis par laminage unidirectionnel à la température de l'azote liquide. Le taux de réduction choisi est défini par le rapport :

$$\frac{e_o - e}{e_o} = 97\ \%$$

où e_o et e sont les épaisseurs de l'échantillon avant et après laminage. Nous avons utilisé un laminoir dont les cylindres étaient immergés dans l'azote liquide. Pour obtenir la plus grande reproductibilité possible d'un laminage à un autre, nous avons toujours procédé de façon identique en rapprochant les cylindres après chaque passe de la même façon pour tous les échantillons.

Les recuits isochrones et isothermes ont été faits dans des cryostats régulés à température constante à 0,25°C près.

La recristallisation a été essentiellement suivie par mesure de la résistivité électrique. En effet, pour un aluminium de pureté déterminée, la variation de la résistivité résiduelle permet de suivre avec beaucoup de précision l'élimination des défauts réticulaires créés par la déformation du métal. Avant et après chaque recuit, la résistivité des échantillons étudiés a été mesurée à la température de l'hydrogène liquide. La température de référence était celle de l'azote liquide, ce qui empêche l'évolution de la recristallisation pendant les mesures. Cette méthode est d'une mise en oeuvre rapide et simple, en outre elle nécessite très peu de métal : le passage de l'état écroui à l'état recristallisé étant suivi sur la même éprouvette.

2/ Influence de l'état cristallin

Les premiers prélèvements faits le long de nos barreaux de zone fondue étaient laminés de 10 % et recuits 12 heures à 600°C pour homogénéiser le métal. Après recuit nous obtenions ainsi des échantillons polycristallins à gros cristaux : 2 à 6 au cm^2 pour des plaquettes de 1 cm d'épaisseur. Malgré ce traitement d'homogénéisation nous avons trouvé des différences importantes dans la cinétique de recristallisation de certains échantillons de même pureté soumis à des traitements identiques.

Pour préciser l'origine de ces différences, nous avons étudié trois échantillons issus d'un même prélèvement fait à 200 mm de la tête d'un barreau de zone fondue.

Ce prélèvement a été divisé en deux morceaux que nous avons laminés séparément à un taux de réduction de 10 % et recuit 12 heures à 600°C. Nous avons ensuite découpé l'un de ces morceaux en deux échantillons (1 et 2). Nous disposions ainsi de trois échantillons polycristallins. Ceux-ci ont été laminés à la température de l'azote liquide et leur recristallisation a été suivie au cours de recuits isothermes successifs à -40°C. Les courbes de la figure 23 représentent la diminution de l'excès de résistivité électrique en fonction du temps de recuit. Ces courbes montrent que les deux échantillons 1 et 2 recristallisent selon une cinétique semblable, ce qui traduit la bonne reproductibilité de nos conditions opératoires : laminage, recuit et mesure de la résistivité. Par contre la recristallisation du troisième échantillon a lieu à une vitesse nettement différente.

Des phénomènes identiques ont été observés pour des aluminiums raffinés industriellement, cependant pour ces métaux l'hétérogénéité de pureté peut expliquer la divergence des résultats obtenus, ce qui n'est pas le cas pour l'expérience précédente.

Par ailleurs, des études micrographiques à basses températures ont montré que les échantillons polycristallins sont formés après écrouissage de bandes allongées dans la direction de laminage [38]. Ces bandes proviennent des cristaux existants primitivement dans le métal qui recristallisent à des vitesses très différentes. Ceci provoque une dispersion importante des résultats obtenus en différents points de l'échantillon quand on utilise une technique d'examen ponctuelle : diffraction des rayons X ou micrographie.

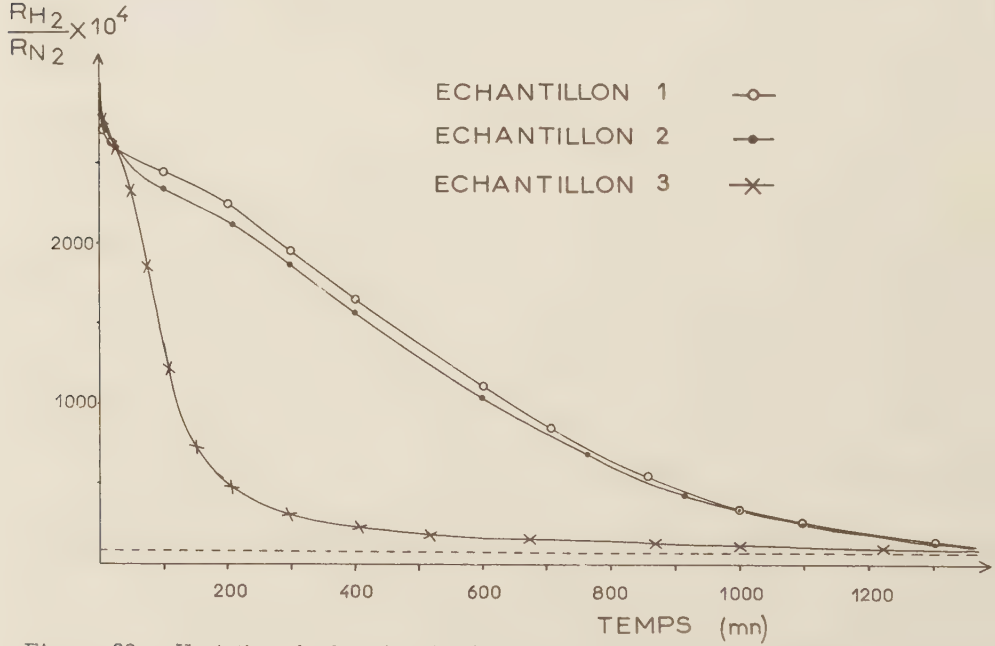


Figure 23 : Variation de la résistivité électrique de trois échantillons polycristallins d'aluminium de zone fondue, en fonction du temps de recuit à -40°C après écrouissage à la température de l'azote liquide. Les échantillons 1 et 2 proviennent du même polycristal, l'échantillon 3 provient d'un autre polycristal de même pureté.

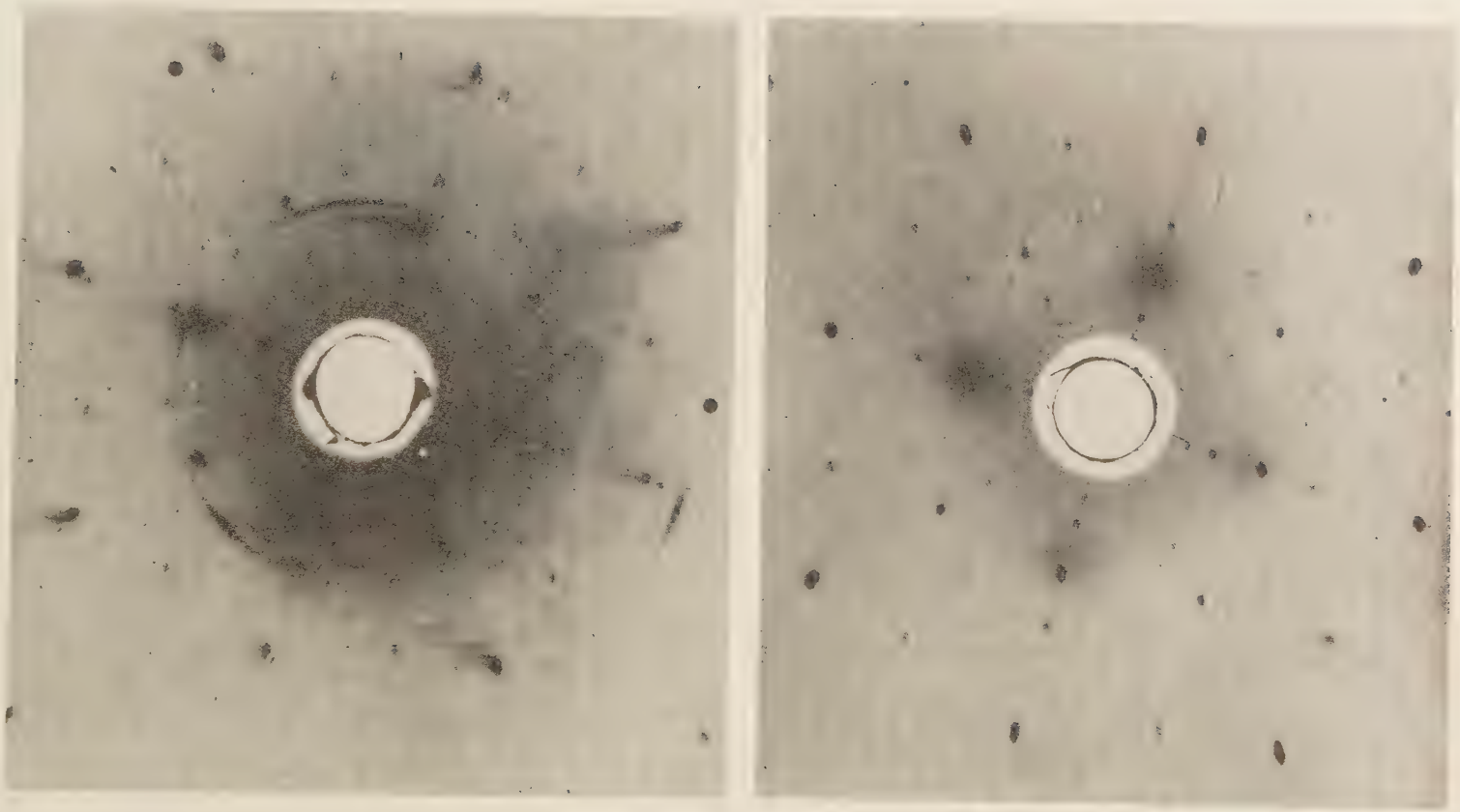
La résistivité par contre, traduit l'ensemble du phénomène. Suivant les cristaux composant initialement l'échantillon, surtout s'ils sont peu nombreux, les résultats peuvent être très différents pour une même déformation et une même pureté. Aussi pour étudier dans des conditions reproductibles la cinétique de recristallisation de l'aluminium de haute pureté, il est nécessaire d'opérer sur monocristaux. C'est ainsi que R. Fromageau a pu mettre en évidence des différences de cinétique importantes pour la recristallisation d'échantillons monocristallins de même pureté mais orientés différemment par rapport au plan et à la direction de laminage [62].

3/ Influence de la pureté

Les facteurs écrouissage et état cristallin étant définis, il restait à voir si les faibles quantités d'impuretés, de l'ordre de 10^{-6}, pouvaient encore modifier le processus de la recristallisation de l'aluminium de haute pureté. Le déplacement lent d'une zone liquide le long d'un barreau se traduit par une solidification progressive. Aussi après traitement par zone fondue nous obtenons non seulement un métal purifié mais encore un monocristal qu'il suffira de découper suivant l'orientation choisie. Ce découpage peut être fait très simplement au moyen d'une scie d'horloger à lame fine (épaisseur 0,2 mm). Nous avons en effet pu vérifier par diffraction des rayons X que l'écrouissage superficiel produit par la scie d'horloger ne dépassait pas une épaisseur de l'ordre du dixième de millimètre. La couche écrouie est enlevée par dissolution : 10 mn à 80°C dans le bain acide H_3PO_4 70 %, H_2SO_4 25 %, HNO_3 5 % (figure 24).

Dans une première expérience, nous avons comparé un monocristal prélevé à 200 mm de la tête d'un barreau de zone fondue, à un autre monocristal obtenu par la solidification progressive du métal de double électrolyse ayant servi à préparer l'aluminium de zone fondue. La solidification progressive produit une certaine purification et la différence de pureté globale avec l'aluminium de zone fondue est de quelques 10^{-6} en poids. Ensuite ces monocristaux ont été découpés de façon à ce qu'ils présentent la même orientation par rapport à la direction et au plan de laminage. Après déformation à la température de l'azote liquide, les deux échantillons ont subi des recuits isochrones successifs de 60 minutes à des températures comprises entre -90°C et 0°C. Les courbes représentant la variation de la résistivité électrique en fonction de la température de recuit (figure 25), montrent que le métal le plus pur (échantillon A) recristallise le plus rapidement. Ainsi, une différence de pureté globale de quelques parties par million a encore une influence observable sur la cinétique de recristallisation de l'aluminium de haute pureté. L'étude faite sur ces mêmes échantillons par diffraction des rayons X et micrographie à basse température, permet de préciser l'influence de la pureté. R. Fromageau a ainsi pu montrer que la vitesse de germination est nettement plus sensible que la vitesse de croissance au degré de pureté [63].

Dans une deuxième expérience, nous avons prélevé cinq échantillons parallélépipédiques le long d'un barreau ayant subi dix passages de zone à 5 mm/h (figure 26). Après laminage à la température de l'azote liquide, nous avons fait subir à ces cinq échantillons des recuits isothermes successifs à -40°C.



1 2

Figure 24 : Diagrammes obtenus par diffraction de rayons X pour une face 100 découpée à la scie d'horloger. 1 - Brut de découpage ; 2 - Après décapage.

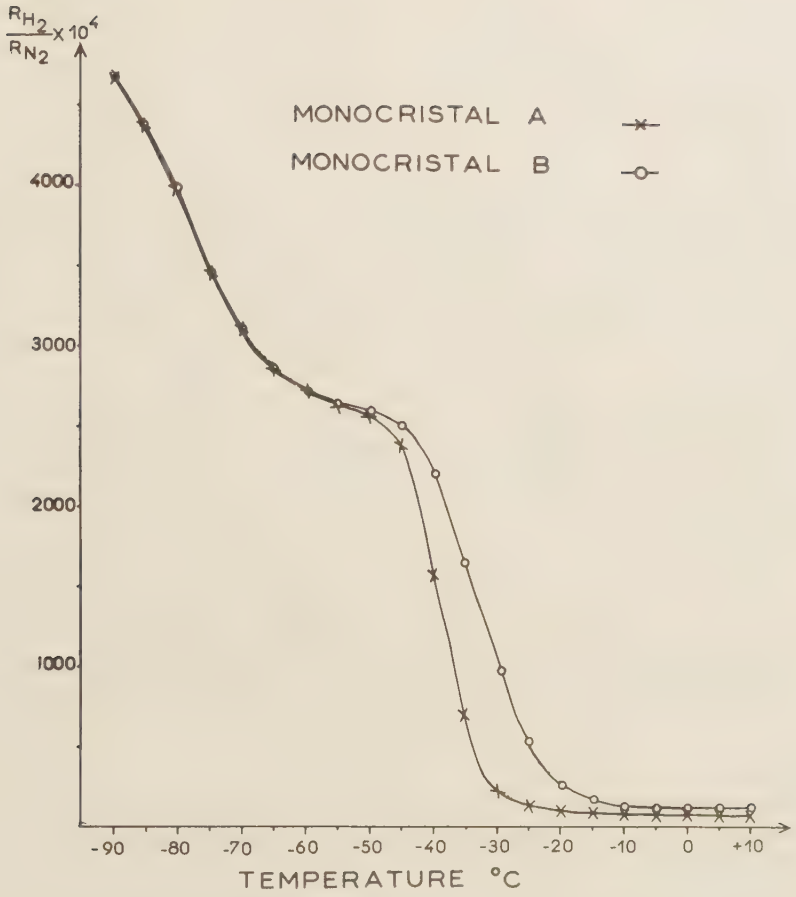


Figure 25 : Variation de la résistivité électrique de deux échantillons monocristallins écrouis dans l'azote liquide et recuits successivement pendant 60 mn à des températures croissantes de 5 en 5°C. L'échantillon A est plus pur que l'échantillon B. La différence de concentration globale en impuretés est de quelques 10^{-6} en poids.

Les courbes exprimant la variation de la résistivité électrique en fonction des temps de recuits (figure 27) montrent qu'après un premier stade d'évolution identique, correspondant à l'élimination des défauts ponctuels, la recristallisation se développe à vitesse plus ou moins grande suivant la position et donc la teneur en impuretés du prélèvement.

En conclusion, nous voyons que le processus de la recristallisation est encore nettement influencé par les traces ultimes d'impuretés. Cependant la pureté globale n'est pas le seul facteur agissant sur la recristallisation ; l'état cristallin et la nature des impuretés présentes ont également une grande importance. Aussi les barreaux monocristallins obtenus par zone fondue et soigneusement analysés, présentent-ils un grand intérêt pour l'étude de la recristallisation du métal de haute pureté.

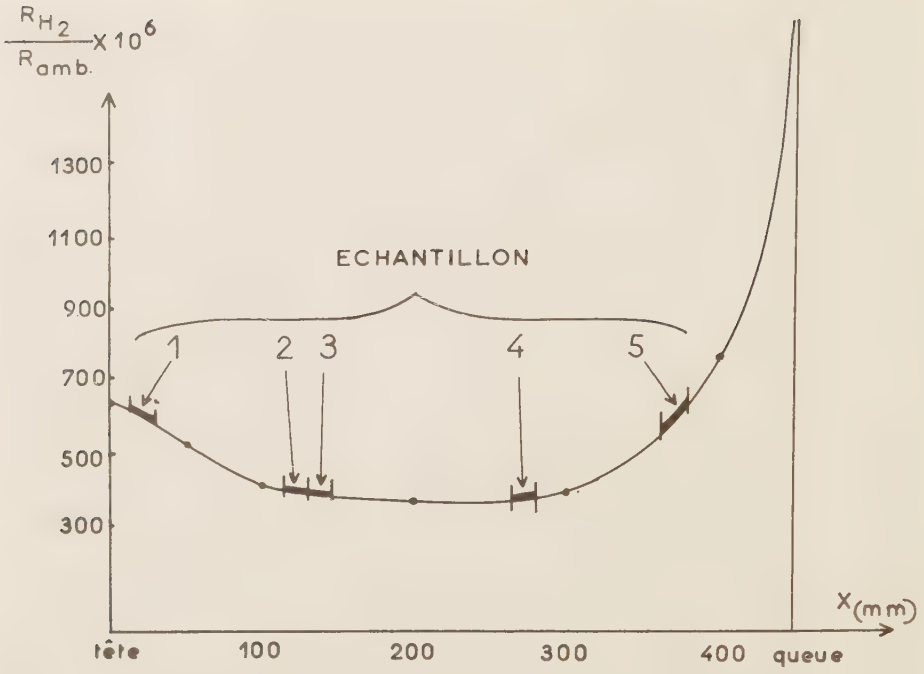


Figure 26 : Position des 5 échantillons monocristallins prélevés le long d'un barreau de zone fondue.

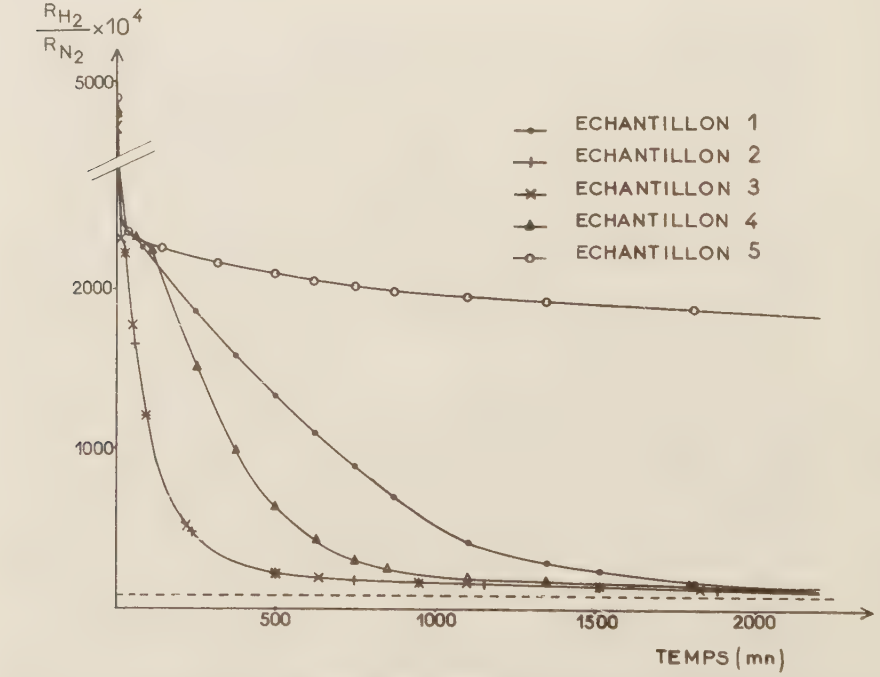


Figure 27 : Variation de la résistivité électrique des 5 monocristaux précédents en fonction du temps de recuit à -40°C après écrouissage à la température de l'azote liquide.

C - RESISTIVITE ELECTRIQUE RESIDUELLE

La résistivité électrique résiduelle est également une propriété du métal très sensible à la présence des impuretés, même à des teneurs très faibles. Nous avons largement utilisé cette propriété pour suivre la purification de nos métaux.

Par ailleurs, nous avons mesuré la résistivité électrique à différentes températures de l'aluminium le plus pur que nous avons obtenu. Nous avons fait deux prélèvements le long d'un barreau préparé à partir du métal d'électrolyse en milieu organique. Le traitement de purification a consisté en 10 passages à 20 mm/h, changement de queue et 10 nouveaux passages à 5 mm/h. Ces prélèvements ont été tréfilés pour obtenir des éprouvettes de 5 mm de diamètre et de 60 cm de long.

Les résultats des mesures rassemblés dans le tableau XIV montrent que la résistivité idéale due à l'agitation thermique n'est pas nulle à 4,24°K. En effet les valeurs trouvées à la température d'ébullition de l'hélium liquide sous pression normale, sont supérieures à celles mesurées à température plus basse. A la température de l'hydrogène liquide, la résistivité idéale atteint les 9/10 de la résistivité totale mesurée. A cette température on ne peut donc pas déterminer avec une précision suffisante la résistivité résiduelle de l'aluminium de haute pureté.

Il faut également remarquer que ces mesures ont été faites sur des fils de 5 mm de diamètre. Pratiquement il est difficile d'envisager l'utilisation de fils de plus gros diamètre à cause d'une part de la difficulté représentée par la mesure des résistances très faibles (inférieures à $10^{-8}\Omega$) et d'autre part de la quantité de métal mise en oeuvre.

Dans ces conditions opératoires, le choc des électrons de conduction sur les parois de l'échantillon limitent le libre parcours électronique et accroissent la valeur de la résistivité. Par exemple, si l'on suppose que ce libre parcours est de l'ordre du millimètre [39], la résistivité mesurée sur des fils de 5 mm de diamètre sera 15 à 25 % plus forte que la résistivité à l'état massif, selon que l'on emploie les formules de Nordheim [64] ou de Mac Donald [65].

Dans le cas de l'aluminium, la mesure de la résistivité résiduelle est le critère de purification le plus couramment utilisé. A titre de comparaison nous avons rassemblé dans le tableau XV, les résultats publiés par différents auteurs ainsi que les conditions opératoires qu'ils ont utilisées. D'après ce tableau, le métal de zone fondue que nous avons obtenu présente une résistivité électrique extrêmement faible, ce qui le rend particulièrement intéressant pour l'étude des propriétés électriques de l'aluminium. Par exemple : libre parcours des électrons au voisinage du zéro absolu et variation de la résistivité idéale en fonction de la température.

CONCLUSION

1/ Nous avons défini de nouvelles conditions de purification de l'aluminium par la méthode de la zone fondue.

La mise au point d'une installation à fonctionnement automatique et d'un mode de chauffage soigneusement réglé s'est avérée indispensable pour que nos essais soient réalisés de façon définie et reproductible.

Nos recherches ont d'abord porté sur la qualité des nacelles et les risques de pollutions occasionnés par celles-ci. Les possibilités de purification offertes par la fusion sous vide et ultra-vide (10^{-7} torr) ont également été envisagées. Le mécanisme d'élimination du sodium a été précisé au moyen d'essais traceurs radioactifs.

Nous avons ensuite étudié séparément les différents facteurs qui concourent à la meilleure efficacité des passages de zone. Après avoir ainsi estimé l'influence de la vitesse de déplacement, de la longueur relative de la zone liquide et du nombre de passages de celle-ci, nous avons choisi les conditions opératoires qui nous ont semblé les plus appropriées à la purification ultime de l'aluminium.

Celles-ci résultent de l'association de deux traitements de dix passages chacun faits à deux vitesses différentes : 20 et 5 mm/h. Entre ces deux traitements la partie la plus impure du lingot est remplacée par du métal provenant d'un traitement précédent.

2/ Nous avons précisé les possibilités d'élimination d'un grand nombre d'impuretés de l'aluminium. Nous avons constaté un bon accord entre les valeurs des coefficients de partage théorique déduits des diagrammes d'équilibres binaires de l'aluminium et les résultats expérimentaux apportés par les nombreuses analyses faites tout au long de nos barreaux.

Les principales impuretés de l'aluminium raffiné industriellement : cuivre, fer, silicium, zinc... ont un coefficient de partage inférieur à l'unité et en général leur élimination de la partie utile de nos barreaux est satisfaisante. Par contre le manganèse et le scandium ont un coefficient de partage voisin de l'unité et leur élimination par zone fondue est pratiquement impossible. Enfin les éléments des groupes IVa, Va et VIa de la classification périodique sont tous, pour l'aluminium, des impuretés inverses, exception faite du dernier élément de chaque groupe. L'élimination de ces impuretés de la partie utile de nos lingots est peu importante même après traitement prolongé.

Il est donc primordial de connaître avec précision l'analyse complète des aluminiums à purifier de façon à sélectionner ceux qui contiennent le moins d'impuretés s'éliminant difficilement ou très partiellement par zone fondue. Nous avons choisi comme métal de départ un aluminium affiné au préalable par électrolyse en milieu organique. Ce métal se distingue des aluminiums de double électrolyse utilisés jusqu'alors, par des teneurs en scandium et en impuretés inverses particulièrement faibles.

3/ Le contrôle de la pureté de nos échantillons a été effectué par mesure de la résistivité électrique à basse température et analyse par radioactivation. Les mesures de résistivité nous ont permis de juger rapidement et simplement de l'efficacité de nos traitements. Les analyses par contre nous ont apporté des indications indispensables sur le comportement des impuretés et le choix du métal à purifier. Les méthodes d'analyse par radioactivation utilisées permettent de doser une soixantaine d'éléments, les limites de détection étant pour la plupart du millième de partie par million en poids (10^{-9} g).

4/ La composition en impuretés de nos aluminiums est précisée aux différents stades de la purification. D'après les résultats des analyses dont nous disposons actuellement la teneur globale en impuretés décelées après zone fondue est de quelques dixièmes de partie par million. La résistivité électrique de ce métal, mesurée à la température de 4,24°K sur des éprouvettes de 5 mm de diamètre est égale à $0,68.10^{-10}\Omega$.cm ce qui correspond à un rapport $R_{273°K}/R_{4,24°K}$ égal à 35 500.

Ce métal est tout indiqué pour étudier les propriétés électriques de l'aluminium. Nous avons déjà pu constater que la résistivité idéale, dûe à l'agitation thermique, n'est pas nulle à 4,24°K. En effet la résistivité globale mesurée à cette température est supérieure de 12 % à celle mesurée à 1,59°K.

Enfin le déplacement lent d'une zone liquide le long d'un barreau engendre un lingot monocristallin. En découpant ce lingot suivant une orientation choisie, nous obtenons une série de monocristaux orientés ayant des teneurs en impuretés variables dans une gamme de concentrations très faibles. Ces monocristaux nous ont permis de montrer qu'après déformation à basse température, la cinétique de recristallisation de l'aluminium est encore influencée par des variations de concentration de l'ordre de quelques dixièmes de partie par million.

Le métal de très haute pureté que nous avons obtenu s'avère donc indispensable pour approfondir les recherches sur les propriétés de l'aluminium. On peut penser que ce nouveau métal permettra de progresser nettement dans l'étude des impuretés efficaces, c'est-à-dire, dans le problème des oligo-éléments.

BIBLIOGRAPHIE

[1] H. CHOSSAT, M. MOUFLARD, P. LACOMBE et G. CHAUDRON - C.R. Acad. Sci. *227* (1948) p. 432.

H. CHOSSAT, P. LACOMBE et G. CHAUDRON - C.R. Acad. Sci. *227* (1948) p. 593. - Rev. Métal. *46* (1949) p. 675.

G. CHAUDRON - J. Inst. of Metals *76* (1949) p. 1. - Rev. Métal. *47* (1950) p. 93.

B. NAUTON - Rev. Métal. *49* (1952) p. 453.

[2] F. MONTARIOL, Ph. ALBERT et G. CHAUDRON - C.R. Acad. Sci. *235* (1952) p. 477.

[3] W.G. PFANN - Trans. AIME *194* (1952) p. 747. - Zone Melting. J. Wiley and Sons New-York (1958).

[4] F. MONTARIOL, Ph. ALBERT et G. CHAUDRON - Rev. Métal. *50* (1953) p. 768.

[5] G. CHAUDRON - Contribution au problème des traces ultimes d'impuretés dans les métaux. Conférence à la Société Chimique Nancy le 26 Novembre 1953. Bull. Soc. Chim. France (1954) p. 419.

F. MONTARIOL, R. REICH, Ph. ALBERT et G. CHAUDRON - C.R. Acad. Sci. *238* (1954) p. 815.

[6] F. MONTARIOL - Thèse Paris (1955). Pub. Sci. et Tech. Ministère de l'Air n° 344.

[7] Nouvelles Propriétés Physiques et Chimiques des Métaux de très haute Pureté. Colloque International Paris octobre (1959). C.N.R.S.

[8] M. KOBAYASHI, S. MAEDA, T. SAWAI et H. KUROSU - Tokyo Metropolitan Isotope Centre. Annual Report Vol. 1 (1962) p. 33.

[9] H.G. SELL et W.M. GRIMES - The Review of Scientific Instruments *35* (1964) p. 64.

[10] R. REICH et F. MONTARIOL - Mesures et contrôles industriels
294 (1961) p. 1 343
295 (1961) p. 1 455
296 (1962) p. 71.

[11] D. GELLI et T. FEDERIGHI - Alluminio *29* (1960) p. 403.

[12] R.E. HONIG - R.C.A. Review Juin (1957), Vol XVIII, n° 2, p. 195.

[13] G. REVEL, A. LESBATS et Ph. ALBERT - C.R. Acad. Sci. *258* (1964) p. 148.

[14] G. WYON et P. LACOMBE - C.R. Acad. Sci. *246* (1958) p. 3625.

[15] N.W. LORD - Trans. AIME *197* (1953) p. 1531.

[16] J.A. BURTON, R.C. PRIM, W.P. SLICHTER - J. Chem. Phys. *21* (1953) 1987.

[17] H. REISS - Trans. AIME *200* (1954) p. 1053.

[18] Ph. ALBERT, F. MONTARIOL, R. REICH, G. CHAUDRON - Second Radioisotope Conference (1954) Vol. II. J.E. Johnson Edit. Academic Press, New-York (1954) p. 75.

[19] L. BURRIS, C.H. STOCKMAN et I.G. DILLON - Trans. AIME *203* (1955) p. 1017.

[20] G. REVEL, Ph. ALBERT - C.R. Acad. Sci. *257* (1963) p. 2101. — Colloque sur la fusion de zone et la cristallisation en colonnes. Karlsruhe (1963) p. 181.

[21] M. HANSEN - Constitution of binary alloys. Mc Graw Hill Book Company I.N.C. New-York (1958).

[22] H.W.L. PHILLIPS - Monograph and Report Series n° 25. The Institute of Metal (1959).

[23] V.N. VIGDOROVICH, V.V. KARPUKHIN et I.F. CHERNOMORDIN - Izv. Akad. Nauk SSSR, Metallurgy and Fuel *4* (1960) p. 99.

[24] L. KUCHAR - Hutnické Listy *17* (1962) p. 639. - Kohàszati Lapok (1964) p. 65.

[25] M. KOBAYASHI et H. KUROSU - Tokyo Metropolitan Isotope Centre. Annual Report Vol. 2 (1963) p. 81.

[26] V.N. VIGDOROVICH et V.V. MARYCHEV - Fiz. Metal. Metalloved *16* (1963) p. 891.

[27] S. RADU et I. NIEDERKORN - Acad. Rep. Populare Romine : Studii si Cercetari de Metalurgie *8* (1963) p. 31.

[28] H. WEISS - International Symposium on pure Mat. in Science and Technology, Dresden (1963) p. 239.

[29] J.R. GOULD - Trans. AIME *221* (1961) p. 1154.

[30] T. ŌOKA, H. MIMURA, S. YANO, S. SOEDA - Proceedings of the Japan Academy *39* (1963) p. 294.

[31] K. ZIEGLER, H.H. LEHMKUHL - Z. anorg. allgem. Chem. *283* (1956) p. 414.

[32] A. BÖHM, H. GINSBERG et W. REUTER - Aluminium (All.) mai (1961) p. 267.

[33] G. REVEL et Ph. ALBERT - C.R. Acad. Sci. *257* (1963) p. 2650.

[34] G. REVEL - C.R. Acad. Sci. *259* (1964) p. 4031.

[35] A. MATTHIESSEN - Ann. der Physik und Chemie Leipzig 7 (1864) p. 761-892.

[36] M. CARON - C.R. Acad. Sci. *236* (1953) p. 1169.

Thèse Paris (1955). Publ. Sc. Techn. Min. Air n° 328.

[37] B. LUTHI - Helv. Phys. Acta *33* (1960) p. 161.

[38] O. DIMITROV - Mem. Sci. Rev. Met. *57* (1960) p. 787 et 852.

[39] F. MONTARIOL, R. REICH - C.R. Acad. Sci. *254* (1962) p. 3357.

[40] D.K.C. Mac DONALD et K. MENDELSSOHN - Proc. Roy. Soc. *A 202* (1950) p. 103.

[41] A.L. NORBURY - Trans. Faraday Soc. *16* (1921) p. 570.

J.O. LINDE - Ann. der Physik *10* (1931) p. 54,
14 (1932) p. 353,
15 (1932) p. 219.

N.F. MOTT - Proc. Comb. Phil. Soc. *32* (1936) p. 281.

[42] A.T. ROBINSON et J.E. DORN - Journal of Metals (1951) p. 457.

K.R. VASSEL - Aluminium (All) (1957) p. 781.

[43] F. MONTARIOL - C.R. Acad. Sci. *248* (1959) p. 1519. – Thèse Paris (1962). Métaux Corrosion Industrie (1963) p. 171.

[44] J. FRIEDEL - Journal Physique et le Radium *19* (1958) p. 573.

[45] Ph. ALBERT, M. CARON, G. CHAUDRON - C.R. Acad. Sci. *233* (1951) p. 1108. - Radioisotope Techn. Conf. Londres (1951) Vol. II.

Ph. ALBERT - Thèse Paris (1955). Annales de Chimie 13ème Série 1 (1956) p. 827.

[46] J. GAITTET - Thèse Paris (1959). Annales de Chimie (1960) p. 1219.

Ph. ALBERT et J. GAITTET - Radioisotopes in the Physical Sciences and Industry IAEA Vienna (1962) Vol. II p. 243.

Ph. ALBERT - Proceedings of the 1961 International Conference "Modern trends in activation analysis". College Station Texas 15-16 décembre (1961).

[47] N. DESCHAMPS, A. LOEILLOT, Ph. ALBERT - C.R. Acad. Sci. *254* (1962) p. 682.

[48] M. DEYRIS, Ph. ALBERT - Mem. Sci. Revue, Métallurgie *59* (1962) p. 14.

[49] W. BOOK-WERTMANN et W. SCHULZE - Proceedings of the 1961 International Conference "Modern trends in activation analysis". College Station Texas 15-16 decembre (1961).

[50] A. AHMAD - Thèse Paris (1964).

[51] J. BLOURI - Communication personnelle.

[52] M. DEYRIS, Ph. ALBERT - Communication à la Société Chimique (1965) à paraître.

[53] Ph. ALBERT - 5ème Colloque de Métallurgie. Les gaz dans les métaux. Presses Universitaires de France (1962) p. 37.

[54] E. SCHWEIKERT - Thèse Paris (1964).

[55] M. PERIE et M. CHEMLA - C.R. Acad. Sci. *252* (1961) p. 417,
254 (1962) p. 1429.

[56] G. DELARUE - Communication à paraître.

[57] R. STEFANI, N. DESJARDINS, R. BOURGUILLOT et A. CORNU - Chimie analytique *47* n° 1 (1965) p. 3.

[58] R. ROHNER - Schweiz. arch. Angew. Wiss. Tech. n° 12 (1962) p. 499.

[59] J. DIEBOLT - Thèse Grenoble (1963).

[60] J. CALVET, J.J. TRILLAT et M. PAIC - C.R. Acad. Sci. *201* (1935) p. 426.

[61] C. FROIS et O. DIMITROV - Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie *59* (1962) p. 643. — VII Colloque de Métallurgie. Saclay (1963) p. 181.

[62] R. FROMAGEAU et Ph. ALBERT - C.R. Acad. Sci. *258* (1964) p. 199.

R. FROMAGEAU - C.R. Acad. Sci. *259* (1964) p. 4667.

[63] R. FROMAGEAU et Ph. ALBERT - C.R. Acad. Sci. *260* (1965) p. 895.

[64] L. NORDHEIM - Act. Scient. et indus. n° 131 (1934) Hermann, Paris.

[65] D.K.C. Mac DONALD et K. SARGINSON - Proc. Roy. Soc. *A 203* (1950) p. 223.

TABLEAUX

TABLEAU I

Coefficients de partage théorique des impuretés directes de l'aluminium

Impuretés	T°C à laquelle $P_{vap} = 1.10^{-3}$ torr	T°C de l'eutectique	Conc $_{max}$ poids % à l'état solide	Conc. en poids % à l'eutectique	K° théorique
Ag	922	566	55,6	71	0,2
As	237				
Au	1 197	642		5	< 0,2
B	1 980	660			< 0,01
Ba	537	652		2	< 0,01
Be	1 092	645	0,05-0,06	0,5 - 0,9	0,1
Bi	578	657	< 0,2	3,4	0,06
Ca	517	616	0,6	7,6	0,08
Cd	221	649	0,4	5 - 7	0,07
Ce	110	638	< 0,05	10	< 0,005
Co	1 377	657	< 0,02	1	< 0,02
Cu	1 142	548	5,7	33	≃ 0,15
Fe	1 322	655	0,05	1,8	0,03
Ga	937	27		< 98	≪ 1
Ge	1 262	424	7,2	55	0,13
Hg	16	- 38,9		≃ 100	
In	837	637	0,1	17,3	< 0,01
K	162	657			
La	1 527	641		11,5	< 0,01
Li	460	601	6,5	9,2	0,5
Mg	382	450	17,4	35,0	0,5
Mn	852	658	1,3 - 1,8	1,95-2,0	0,9
Na	238	659	⩽ 0,003	0,14	< 0,01
Ni	1 357	640	0,05	5,7	0,009
Pb	627	658,5	⩽ 0,2	1,5	0,13
Pd	1 387	615		22	< 0,01
Pr		654		≃ 12	
Pt	1 907	639		9	< 0,01
Sb	577	657	< 0,10	1,1	0,09
Se	197				≪1
Si	1 407	577	1,65	11,7	0,093
Sn	1 092	228	< 0,025	99,5	< 0,001
Te	336	621		3	< 0,01
Th		632	2,0	25	< 0,08
U	1 737	640	1	13,0	< 0,1
Zn	290	382	82,2	95	0,4

TABLEAU II

Coefficients de partage théorique des impuretés inverses de l'aluminium

Impuretés	T°C à laquelle $P_{vap} = 1.10^{-3}$ torr	T°C du pereutectique	$Conc_{max}$ poids % à l'état solide	Conc. en poids % au pereutectique	K° théorique
Cr	1 367	661	0,7-0,9	0,4	≃ 2
Mo	2 377	660	0,2	0,1	2
Nb		668	0,2	0,14	1,6
Ta	3 080	669	0,25	0,15	1,7
Ti	1 577	665	0,27	0,2	1,5
V	1 687	660	0,37	0,10	3,7
W	2 987	660	1,5-1,6	0,5	3
Zr	2 187	660,5	0,28	0,11	2,5

TABLEAU III

Coefficients d'élimination des impuretés directes calculés d'après les analyses faites le long d'un barreau de zone fondue

Métal de base	Aluminium de double électrolyse						
Condition de traitement	Traitement complet : 10 passages à 20 mm/h + 10 passages à 5 mm/h						10 passages 20 mm/h
distance de la tête (mm)	0 tête	50	100	200	400	450 queue	450 queue
Ag	⩽ 0,3	⩽ 0,6	⩽ 0,2	⩽ 0,3	⩽ 0,3	4	65
As	⩽ 0,008	⩽ 0,008	⩽ 0,015	⩽ 0,002	⩽ 0,005	0,5	1,2
Cu	0,0006	0,0004	0,0004	0,005	0,12	4	26
Fe	⩽ 0,04	⩽ 0,01	⩽ 0,02	⩽ 0,02	0,3	2	20
Ga	⩽ 0,01	⩽ 0,01	⩽ 0,02	0,01	0,16	2,5	18
Mn	0,15	0,2	0,6	0,5	1	*	*
Na	⩽ 0,25	⩽ 0,25	⩽ 0,25	⩽ 0,25	⩽ 0,25		
Sb	⩽ 0,001	⩽ 0,001	⩽ 0,001	⩽ 0,0001	⩽ 0,001	0,2	3
Sc	0,3	0,4	0,7	1	1,5	2,5	3,5
Si	0,01	⩽ 0,01	0,02	0,03			22
Th	⩽ 0,2	⩽ 0,2	⩽ 0,3	⩽ 0,2	0,1	0,4	7
U	⩽ 0,002	⩽ 0,002	⩽ 0,004	⩽ 0,002	0,001	2,7	23
Zn	⩽ 0,02	⩽ 0,02	⩽ 0,2	0,01	0,7	1	2,5

* Le manganèse ne peut être dosé précisément en queue à cause de la présence des terres rares.

TABLEAU IV

Coefficients d'élimination des impuretés directes calculés d'après les analyses faites à 200 mm de la tête de différents barreaux de zone fondue

Métal de base	99,7	Aluminium de double électrolyse				Aluminium d'électrolyse en milieu organique	
Condition de traitement	5 + 5 pas. à 20 mm/h	10 passages à			Traitement complet	10 pas. à 20 mm/h	Traitement complet
		60 mm/h	20 mm/h	5 mm/h			
Colonne	1	2	3	4	5	6	7
Ag*	⩽ 0,2	⩽ 0,7	⩽ 0,7	⩽ 0,3	⩽ 0,3		
As*	⩽ 0,1	⩽ 0,002	⩽ 0,002	⩽ 0,002	⩽ 0,002		
Co**	⩽ 0,025						
Cu	0,004	0,09	0,015	0,007	0,005	0,017	0,004
Fe	0,008	0,07	⩽ 0,02	⩽ 0,02	⩽ 0,02	⩽ 0,02	⩽ 0,02
Ga	0,014	0,1	0,04	0,02	0,01	0,04	0,015
Mn	0,5	0,7	0,2	0,3	0,5	0,8	0,5
Na	⩽ 0,003	⩽ 0,25	⩽ 0,25	⩽ 0,25	⩽ 0,25	⩽ 0,003	⩽ 0,003
Ni**	⩽ 0,05						
Sb	⩽ 0,04	⩽ 0,006	⩽ 0,0001	⩽ 0,0005	⩽ 0,0001	⩽ 0,0001	⩽ 0,0001
Sc	0,8	0,9	1,2	0,85	1	0,9	0,7
Si	⩽ 0,003		⩽ 0,004	0,004	0,03		
Th	⩽ 0,03	⩽ 0,02	⩽ 0,02	⩽ 0,02	⩽ 0,02	⩽ 0,02	⩽ 0,005
U	⩽ 0,0001				⩽ 0,0002	⩽ 0,001	⩽ 0,001
Zn	0,025	⩽ 0,04	⩽ 0,2	⩽ 0,2	0,01	0,01	0,007

* Eléments non décelés dans l'aluminium obtenu par électrolyse en milieu organique

** Eléments décelés uniquement dans l'aluminium 99,7 avant zone fondue.

TABLEAU V

Coefficients d'élimination des impuretés inverses calculés d'après les analyses faites le long d'un barreau de zone fondue

Métal de base	Aluminium de double électrolyse						
Condition de traitement	Traitement complet : 10 passages à 20mm/h + 10 passages à 5mm/h						10 pas. à 20mm/h
Distance de la tête (mm)	0 tête	50	100	200	400	450 queue	450 queue
Cr	1,5	2	0,6	0,5	0,3	$\leqslant$ 0,5	$\leqslant$ 0,5
Hf	4	2,5	1	$\leqslant$ 0,1	$\leqslant$ 0,1	$\leqslant$ 0,1	$\leqslant$ 0,1
V	3,5			0,4			
W	3,8	2	1,7	0,4	0,1	$\leqslant$ 0,1	$\leqslant$ 0,3

TABLEAU VI

Coefficients d'élimination des impuretés inverses calculés d'après les analyses faites à 200 mm de la tête de différents barreaux de zone fondue

Métal de base	99,7	Aluminium de double électrolyse				Aluminium d'électrolyse en milieu organique	
Condition de traitement	5+5 pas. à 20mm/h	10 passages à			Traitement complet	10 pas. à 20mm/h	Traitement complet
		60mm/h	20mm/h	5mm/h			
Colonne	1	2	3	4	5	6	7
Cr	0,6	1	0,75	0,65	0,5	0,8	0,6
Hf		1	0,75	0,1	$\leqslant$ 0,1	0,75	0,1
V		2	1,5		0,4		
W	0,5	1	0,7	0,5	0,4	0,9	0,2

TABLEAU VII

Analyse des trois métaux de départ successivement utilisés (les concentrations sont exprimées en 10^{-6} en poids)

Impuretés principales	Métal		
	A	B	C
Ag	0,003	⩽ 0,0007	⩽ 0,001
As	0,006	0,06	⩽ 0,00001
Cu	1,2 - 1,9	0,38	0,58
Fe	1,8 - 2,7	1,5	1,5
Ga	0,02	0,005	0,27
Mn	0,05	0,007	0,06
Na	0,04	0,05	3 à 4
Sb	0,12 - 0,22	0,6	0,34
Sc	0,15 - 0,30	0,08	0,009
Si	6,2 - 7,3	1,3	0,2 - 0,5
U	0,02	0,05	0,003
Zn	0,05	0,015	1,0
Cr	0,015-0,023	0,07	0,02
Hf	0,004	0,001	0,0013
Mo	⩽ 0,01	⩽ 0,01	⩽ 0,01
V	0,07	0,06	
W	0,001	⩽ 0,0006	0,001
Zr	⩽ 0,02	⩽ 0,01	⩽ 0,01

TABLEAU VIII

Analyses faites à 200 mm de la tête de quatre barreaux de zone fondue
(les concentrations sont exprimées en 10^{-6} en poids)

Impuretés principales	Métal A après		Métal C après	
	10 pas. à 20 mm/h	traitement complet	10 pas. à 20 mm/h	traitement complet
Ag	⩽ 0,002	⩽ 0,001	⩽ 0,001	⩽ 0,001
As	⩽ 0,00001	⩽ 0,00001	⩽ 0,00001	⩽ 0,00001
Cu	0,022	0,007	0,01	0,0024
Fe	⩽ 0,04	⩽ 0,05	⩽ 0,03	⩽ 0,03
Ga	0,0008	0,0002	0,01	0,0004
Mn	0,01	0,025	0,06	0,03
Na	⩽ 0,01	⩽ 0,01	⩽ 0,01	⩽ 0,01
Sb	⩽ 0,00002	⩽ 0,00001	⩽ 0,00002	⩽ 0,00002
Sc	0,24	0,2	0,008	0,006
Si*	⩽ 0,03	0,2 à 0,04		
U		⩽ 0,00005	⩽ 0,0001	⩽ 0,00005
Zn	0,03	0,006	0,01	0,007
Cr	0,015	0,011	0,017	0,012
Hf	0,002	⩽ 0,0002	0,001	0,0001
Mo*	⩽ 0,001	⩽ 0,001	⩽ 0,0015	⩽ 0,002
V		0,024		
W	0,0007	0,0004	⩽ 0,0009	0,0002
Zr	⩽ 0,01	⩽ 0,01	⩽ 0,01	⩽ 0,01

* Les dosages de silicium doivent être précisés par de nouvelles analyses.

TABLEAU IX

Analyse d'un métal de première électrolyse avant et après divers traitements de purification. Les concentrations sont exprimées en 10^{-6} en poids.

Impuretés principales	Avant traitement	Après fusion sous 1.10^{-3} torr	Après 5+5 pas. de zone à 20 mm/h	Après la deuxième électrolyse
Ag	0,65	0,05	⩽ 0,01	0,01
As	0,01	0,001	⩽ 0,001	0,01
Co	4	0,15	⩽ 0,1	
Cr	8,5	3,2	4,5	0,07
Cu	42	4,3	0,015	34
Fe	2100	500	3,8	12
Ga	160	120	1,7	1
Mn	8	3	4	0,1
Na	3,6	⩽ 0,01	⩽ 0,01	1
Ni	2	⩽ 0,6	⩽ 0,1	
Sb	0,014	⩽ 0,001	⩽ 0,0005	0,04
Sc	0,15			0,15
Si	300		⩽ 0,1	3 à 5
Th	0,03	0,02	⩽ 0,001	0,045
U	1,7		⩽ 0,0001	
W	0,165		0,08	
Zn	140	< 1	3,5	8

TABLEAU X

Eléments dosés au cours de l'analyse systématique après irradiation dans les neutrons thermiques durant une semaine dans un flux de $1,3.10^{13}$ $n/cm^2/s$

Elément	Radioisotope utilisé	Période	Energie du rayonnement en MeV		Section efficace en fermi ($10^{-24}cm^2$)	Sensibilité de détection en 10^{-6} (*) en poids
			béta	gamma		
Ag	^{110}Ag	250 j	0,09-0,53	0,116-0,66-0,88	1	0,001
As	^{76}As	26,5 h	2,96-2,40	0,56	4,3	0,00001
Au	^{198}Au	2,7 j	0,96	0,41	99	0,00001
Ba	^{131}Ba	12 j		0,055	0,01	0,001
Bi	^{210}Bi	5 j	1,17		0,019	0,002
Ca	^{45}Ca	165 j	0,25		0,014	0,01
Cd	^{115}Cd	53 h	0,58-1,11	0,340($^{115}In^*$)	0,32	0,0001
Ce	^{141}Ce	32,5 j	0,44	0,145	0,44	0,01
Co	^{60}Co	5,26 ans	0,31	1,17-1,33	37	0,0001
Cr	^{51}Cr	28 j		0,32	0,73	0,001
Cs	^{134}Cs	2,1 ans	0,65	0,6	30	0,0001
Cu	^{64}Cu	12,9 h	0,5 - 0,6	0,511-(β^+)	3,1	0,0001
Dy	^{165}Dy	139 mn	1,25	0,63-0,71	790	0,01
Er	^{171}Er	9,5 j	0,34	0,008	0,54	0,01
Eu	^{152}Eu	9,3 h	1,87	0,12-0,96	3800	0,01
Fe	^{59}Fe	45 j	0,27-0,46	1,10-1,29	0,003	0,03
Ga	^{72}Ga	14 h	0,64-0,96	0,84-0,69	2	0,0001
Gd	^{159}Gd	18 h	0,60-0,95	0,360	1	0,0001
Hf	^{181}Hf	45 j	0,41	0,13-0,35-0,48	3,5	0,0001
Hg	^{197}Hg	65 h		0,078-0,912	1,9	0,0001

In	^{114}In	50 j		0,19	2,38	0,001
K	^{42}K	12,4 h	3,53	1,52	0,075	0,002
La	^{140}La	40 h	1,34	0,3 à 1,6	8,9	0,001
Lu	^{177}Lu	6,8 j	0,5	0,11-0,21	54	0,001
Mn	^{56}Mn	2,6 h	2,8	0,84	13,3	0,0001
Mo	^{99}Mo	66 h	1,18	0,14-0,74	0,036	0,001
Nd	^{147}Nd	11 j	0,84	0,09	0,34	0,01
Ni	^{63}Ni	2,56h	0,60-2,10	1,1 -1,49	0,017	0,01
Pd	^{109}Pd	13,5 h	1,03		3,2	0,0001
Pr	^{142}Pr	19 h	2,17	1,57	12	0,001
Rb	^{86}Rb	19 j	1,78	1,08	0,72	0,005
Sb	^{122}Sb	2,8 j	1,40	0,56	3,4	0,00001
Sc	^{46}Sc	84 j	0,36	0,89-1,12	23	0,0001
Se	^{75}Se	121 j		0,136-0,27	0,26	0,0001
Sm	^{153}Sm	47 h	0,7	0,1	59	0,0001
Sr	^{89}Sr	50 j	1,46	0,915	0,004	0,01
Tb	^{160}Tb	73 j	0,58-0,87	0,9	46	0,01
Te	^{127}Te	9,4 h	0,7		0,15	0,0001
Th	^{233}Pa	27 j	0,26	0,31-0,42	7,5	0,01
Tm	^{170}Tm	127 j	0,97	0,084	125	0,002
W	^{187}W	24 h	0,63	0,68	11,5	0,0001
Yb	^{175}Yb	101 h	0,468	0,4	19	0,001
Zn	^{69}Zn	14 h		0,44	0,018	0,0001
Zr	^{95}Zr	65 j	0,36-0,4	0,76	0,017	0,01

* Les limites de détection indiquées sont celles effectivement obtenues par Mme A. Lesbats après purifications radiochimiques et dans les conditions de mesure utilisées au Laboratoire de Vitry.

TABLEAU XI

Eléments dosés sur prise séparée après irradiation dans les neutrons thermiques

Elément	Radioisotope utilisé	Période	Energie du rayonnement en MeV		Section efficace en fermi (10^{-24}cm)	Sensibilité de détection en 10^{-6} en poids
			béta	gamma		
Br	^{82}Br	36 h	0,44	0,55-0,78	1,53	0,01 (46)
Cl	^{38}Cl	37 mn		1,6-2,2		0,02 (46)
I	^{128}I	25 mn	1,67-2,12	0,045-0,99		0,01 (46)
Na	^{24}Na	15 h	1,39	1,37-2,76	0,54	0,01 (13)
P	^{32}P	14,3 j	1,7		0,19	0,02 (51)
S	^{35}S	87 j	0,167		0,011	0,05 (51)
Si	^{31}Si	2,62 h	1,47	1,26	0,003	0,03 (52)
U	^{239}Np	2,3 j	75	0,045-0,34		0,0001 (50)
V	^{52}V	3,76mn	2,6	1,43	5	0,02 (48)

TABLEAU XII

Eléments dosés sur prise séparée après irradiation dans les photons γ de haute énergie ($10\ MeV \leqslant E\gamma \leqslant 30\ MeV$)

Elément	Radioisotope utilisé	Période	Réaction nucléaire	Seuil d'énergie nécessaire	Sensibilité de détection en 10^{-6} en poids
Carbone	^{11}C	20,5 mn	$^{11}_{6}C\ (\gamma, n)\ ^{11}_{6}C^{*}$	18,7 MeV	0,2
Fluor	^{18}F	112 mn	$^{19}_{9}F\ (\gamma, n)\ ^{18}_{9}F^{*}$	10,4 MeV	0,1
Azote	^{13}N	10 mn	$^{12}_{7}N\ (\gamma, n)\ ^{13}_{7}N^{*}$	10,5 MeV	0,2

TABLEAU XIII

Analyses d'échantillons d'aluminium de différentes provenances
(Les concentrations sont exprimées en 10^{-6} en poids)

Eléments	méthode de dosage	métal obtenu par				
		1ère électrolyse 99,7	2ème électrolyse (métal A)	zone fondue (ZF A)	électrolyse en milieu organique (métal C)	zone fondue (ZF C)
Li	6		0,01	0,0017	0,0035	
B	6		⩽ 0,1	⩽ 0,1		
C	3		⩽ 0,5	⩽ 0,5		
N	3		⩽ 0,2	⩽ 0,2		
O	4		⩽ 1	⩽ 1		
F	3		0,1-0,6	⩽ 0,5		
Na	2	3,6	0,04	⩽ 0,01	3 - 4	< 0,01
Mg	5	30	0,5	⩽ 0,3		
Si	2	300	6,2-7,3	0,04-0,2	0,2-0,5	
P	2		0,4	⩽ 0,05	0,2-0,5	
S	2		0,15	⩽ 0,3	2 - 10	
Cl	2		⩽ 0,01	⩽ 0,01		
K	1	⩽ 0,02	⩽ 0,02	⩽ 0,002	⩽ 0,02	⩽ 0,002
Ca	1	⩽ 0,1	⩽ 0,01	⩽ 0,01	⩽ 0,01	⩽ 0,01
Sc	1	0,15	0,14-0,30	0,2	0,009	0,006
V	2		⩽ 0,07	0,024		
Ti	3		< 0,1	< 0,1		
Cr	1	8,5	0,015-0,023	0,011	0,02	0,012

TABLEAU XIII (suite)

Analyses d'échantillons d'aluminium de différentes provenances
(Les concentrations sont exprimées en 10^{-6} en poids)

Eléments	méthode de dosage	métal obtenu par				
		1ère électrolyse 99,7	2ème électrolyse (métal A)	zone fondue (ZF A)	électrolyse en milieu organique (métal C)	zone fondue (ZF C)
Mn	1	8	0,03-0,08	0,025	0,06	0,03
Fe	1	2100	1,8 à 2,7	⩽ 0,05	1,5	⩽ 0,03
Co	1	4	⩽ 0,002	⩽ 0,0005	⩽ 0,01	
Ni	1	2	⩽ 0,2	⩽ 0,03	⩽ 0,03	⩽ 0,03
Cu	1	42-60	1,2 à 1,9	0,007	0,58	0,0024
Zn	1	140	0,045-0,08	0,006	1,0	0,007
Ga	1	160	0,01-0,03	0,0002	0,27	0,0004
As	1	0,01	0,006	⩽ 0,00001	⩽ 0,00001	⩽ 0,00001
Se	1	0,06	0,003	⩽ 0,001	⩽ 0,001	⩽ 0,001
Br	2		⩽ 0,03	⩽ 0,01		
Rb	1	⩽ 0,05	⩽ 0,004	⩽ 0,004	⩽ 0,005	⩽ 0,004
Sr	1	⩽ 1	⩽ 0,05	⩽ 0,05	⩽ 0,006	⩽ 0,006
Y	1	0,14	⩽ 0,01	⩽ 0,01		
Zr	1	10 ± 2	⩽ 0,02	⩽ 0,01	⩽ 0,01	⩽ 0,01
Mo	1	0,7	⩽ 0,01	⩽ 0,001	⩽ 0,01	⩽ 0,001
Pd	1	⩽ 0,001	⩽ 0,0001	⩽ 0,0001	⩽ 0,0001	⩽ 0,0001
Ag	1	0,65	0,003	⩽ 0,001	⩽ 0,001	⩽ 0,001
Cd	1	⩽ 0,7	⩽ 0,01	⩽ 0,0005	⩽ 0,01	⩽ 0,001

Te	1	⩽ 0,01	⩽ 0,006	⩽ 0,001	⩽ 0,002	⩽ 0,0002
I	2		⩽ 0,03	⩽ 0,01		
Cs	1	⩽ 0,01	⩽ 0,0001	⩽ 0,0001	⩽ 0,0001	⩽ 0,0001
Ba	1	⩽ 0,6	⩽ 0,05	⩽ 0,001	⩽ 0,001	⩽ 0,001
Terres rares	1	1,2	1,2	⩽ 0,01	⩽ 0,03	⩽ 0,03
Hf	1	0,74	0,004	⩽ 0,0002	0,0013	0,0001
W	1	0,165	0,001-0,002	0,0004	0,001	0,0002
Au	1	⩽ 0,0001	⩽ 0,0001	⩽ 0,0001	⩽ 0,0001	⩽ 0,0001
Hg	1	⩽ 0,001	⩽ 0,0003	⩽ 0,0001	⩽ 0,00001	⩽ 0,00001
Bi	1	⩽ 0,1	⩽ 0,002	⩽ 0,002	⩽ 0,002	⩽ 0,002
Th	1	0,03	0,004	⩽ 0,0015	0,0023	⩽ 0,00001
U	2	1,7	0,02	⩽ 0,00005	0,003	⩽ 0,00005

1 - Dosages réalisés au cours de l'analyse systématique après irradiation dans les neutrons thermiques (tableau X).

2 - Dosages faits par analyse sur prise séparée après irradiation dans les neutrons thermiques (tableau XI).

3 - Dosages faits par analyse sur prise séparée après irradiation dans les photons γ de haute énergie (tableau XII).

4 - Dosages faits par analyse sur prise séparée après irradiation dans les hélions 3 et dans les protons.

5 - Dosages faits par spectrographie optique.

6 - Dosages faits par spectrographie de masse après dilution isotopique.

TABLEAU XIV

Résistivité électrique (Ω.cm) d'éprouvettes de 5 mm de diamètre, prélevées le long d'un barreau d'aluminium de zone fondue C.

Température à laquelle la mesure a été faite (°K)	Prélèvement fait entre	
	100 et 150 mm de la tête du barreau	250 et 300 mm de la tête du barreau
1,59		$0,60.10^{-10}$
3,22	$0,75.10^{-10}$	
4,24	$0,78.10^{-10}$	$0,68.10^{-10}$
20,4	$6,85.10^{-10}$	$6,73.10^{-10}$
77	$2,19.10^{-7}$	$2,20.10^{-7}$
273	$2,42.10^{-6}$	$2,43.10^{-6}$

TABLEAU XV

Résistivités électriques, à la température de l'hélium liquide, des aluminiums de zone fondue obtenus par différents auteurs

Auteurs	$R_{4,2°K}/R_{273°K}.10^5$		Conditions de traitement				
	Avant traitement	Après traitement	Vitesse mm/h	Nombre de passage	l/L	L mm	nacelle chauffage atmosphère
F. MONTARIOL - Thèse Paris 1955. Pub. Sci. Min. Air n° 344	54,5	16,2	5	9	0,125	400	Al_2O_3 H.F. argon
J.E. KUNZLER et J.H. WERNICK Trans. AIME *212* (1958) p. 856	120	20		20		400	graphite H.F.
V.N. VIGDOROVICH Izv. Akad. Nauk SSSR Metallurgy & Fuel *4* (1960) p. 99	82	14,5	31,5 à 75	12 à 15	0,05	580	graphite four à résist. vide
B.N. ALEKSANDROV Fiz. Metal. Metalloved *14* n° 2 (1962) p. 267	75,3	3,71	10	16	0,09	625	graphite four à résist. hélium
F. MONTARIOL et R. REICH C.R. *254* (1963) p. 3357	43	4,84	38	19	0,1	400	Al_2O_3 H.F. vide
D. GELLI, R. MALVANO, N. SACCHETI Alluminio Vol. XXXII (1963) p. 481	100 à 300	18,5	44	36	0,15	400	H.F.
H.G. BATSBERG The Review of Scientific Instruments *34* (1963) n° 7 p. 777	78	4,1	25	20	0,1	1000	graphite H.F. azote
V.N. VIGDOROVICH Non Fer. Metals *37* n° 1 (1964) p. 47	82	6,4	60	10	0,05	590	graphite four à résist. vide
G. REVEL C.R. *259* (1964) p. 4031	35-40	2,8	20 et 5	10 + 10	0,10	450	graphite four à résist. vide & argon

Les rapports de résistivité ont été calculés en prenant $\rho_{273°K} = 2,42.10^{-6}\Omega.cm$

et $\rho_{293°K} = 2,64.10^{-6}\Omega.cm$

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	7
CHAPITRE I - Etude des Conditions de Traitement	9
CHAPITRE II - Possibilités d'Elimination des impuretés de l'Aluminium - Choix du métal à purifier par "Zone Fondue"	27
CHAPITRE III - Méthodes de contrôle par mesure de la Résistivité électrique et d'analyse par radioactivation	37
CHAPITRE IV - Pureté et propriétés du Nouvel Aluminium de Zone Fondue	47
CONCLUSIONS	59
BIBLIOGRAPHIE	61
TABLEAUX	65

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"PREPARATION DE L'ALUMINIUM PAR ELECTROLYSE EN MILIEU ORGANIQUE".

Vu et approuvé :
Paris, le 1er Juin 1965
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu
et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie
de Paris,
Jean ROCHE

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN
Ouvrages scientifiques
TYPO-OFFSET
GAP (Hautes-Alpes)
Dépôt légal n° 363
1965

IMPRIMERIE LOUIS JEAN - GAP